

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Г. Л. СТАДНИКОВ

ГЛИНИСТЫЕ ПОРОДЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО

АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Г. Л. СТАДНИКОВ

ГЛИНИСТЫЕ ПОРОДЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1957

Памяти

*Софии Иоилевны
СТАДНИКОВОЙ*

урожденной Юрьевой,

*дорогой жены, прекрасного друга
и преданного спутника на жизненном пути*

с чувством глубокого уважения

и безграничной благодарности

посвящает этот труд автор

«Люди, постепенно изучая вещество, им овладевают, точнее и точнее делают в отношении к нему предсказания, оправдываемые действительностью, шире и чаще пользуются им для своих потребностей и нет повода видеть где-нибудь грань познания и обладания веществом»

Д. И. Менделеев.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химический метод исследования осадочных пород в целях установления условий их образования за короткий срок в руках одного работника дал результаты, которые поставили вне всяких сомнений большую ценность самого метода для решения целого ряда вопросов, давно назревших и все еще не решенных наукой о Земле, и в то же время позволили дать новую интерпретацию цифровому материалу о соляном составе естественных вод, в том числе и вод нефтяных месторождений. Эта интерпретация, а также возможность с помощью нового метода поставить и решить вопросы: 1) о процессе накопления солей в мировом океане, 2) о соляном составе естественных вод прежних геологических периодов, 3) о первичности и вторичности мест залегания нефтей и их миграции, 4) об условиях образования лёсса и пестроцветных толщ, 5) о времени и условиях зарождения жизни на Земле, 6) о дельтовых и эстуариевых отложениях, 7) о температурных условиях, в которых находились осадочные породы после своего отложения, 8) об условиях накопления растительного материала, давшего начало ископаемым углям, о процессах почвообразования и т. д., открывают широкие перспективы перед наукой и тем обещают дать приложение силам большого числа научных работников, что, в свою очередь, позволяет предвидеть развитие в ближайшие годы химического метода исследования осадочных пород в целый отдел науки о Земле, стоящий на прочном фундаменте цифр и оперирующий надежной и точной методикой.

Такое развитие возможно, конечно, только в том случае, если в работе примут участие не только химики и геологи столичных исследовательских институтов, но и работники угольных бассейнов и нефтяных месторождений, так как только при этом условии можно будет использовать богатый материал, доставляемый буровыми скважинами. В свою очередь, столь широкая постановка исследований новым методом мыслима только при наличии монографии, с исчерпывающей полнотой излагающей принципы метода и методику экспериментирования, чтобы каждый желающий работать в этой новой области мог не только получить опытным путем ряд не вызывающих сомнений цифр, но и дать им правильную оценку. Уметь же правильно читать результаты опыта, как известно, гораздо труднее, чем получать их; научиться этому по сжато написанной журнальной статье совершенно невозможно; для этого необходимо соответствующее руководство. Таковы соображения, побудившие меня составить предлагаемую монографию.

При подборе материала я руководился желанием дать химику возможность ознакомиться с задачами, стоящими перед геологией и подлежащи-

ми разрешению с помощью химических методов, а геологу — изучить во всех деталях химический метод и методику лабораторной работы. Это, конечно, не избавляет от обязанности 1) химика — основательно познакомиться с геологией и петрографией осадочных пород по университетским курсам и 2) геолога — теоретически и практически усвоить курс аналитической химии; уже во время исследовательской работы тот и другой должны познакомиться с журнальной и монографической литературой вопроса.

В предлагаемой монографии я вполне сознательно описал самым подробным образом приемы количественных определений, так как наблюдения последних пятнадцати лет привели меня к убеждению, что строгие и точные химические анализы в отраслевых лабораториях встречаются редко, а их место заняли работы «применительно к данным условиям», приводящие в большинстве случаев к неверным результатам, почему-то получившим название ориентировочных. В своем описании аналитических приемов я почти не даю ничего нового, а стараюсь лишь возможно точнее и полнее воспроизвести то, что дала мне пользовавшаяся широкой известностью школа моего учителя **В л а д и м и р а В а с и л ь е в и ч а М а р к о в н и к о в а**, и все-таки я считаю необходимым предупредить молодых химиков, что приведенных в монографии указаний по аналитической химии недостаточно для исследователя в этой области; они достаточны лишь для геолога, который захочет использовать метод для решения чисто геологических вопросов; химику же предстоит более широкое поле деятельности в этой области, а потому и возникает сама собою необходимость расширять и совершенствовать методы и приемы аналитической работы; это требует, в свою очередь, постоянных справок в фундаментальных руководствах по аналитической химии и в журнальной литературе.

Вскоре после начала работ в этой области был открыт замечательный факт, что взаимодействие глинистых пород с растворами солей не является только реакцией обмена катионами, как думали до настоящего времени, а представляет сложный процесс, в котором наряду с главной реакцией обмена протекают различные виды сорбции, каждый из которых, в свою очередь, осложняется реакцией сорбированного катиона с составными частями породы, что в одних случаях приводит к переходу сорбированного катиона в перемутуируемое состояние, в других случаях делает его нерастворимым в слабой соляной кислоте, в третьих — сопровождается переходом входившего в состав породы перемутуируемого кальция в перемутуируемое состояние и наоборот. Вся сумма этих реакций приводит к тому, что кривые процесса обогащения глинистой породы барием и процесса обеднения им расходятся на всем своем протяжении, образуя типичный гистерезис. Кроме того, эти кривые в конце обогащения и обеднения показывают замечательный ход — они параллельны оси ординат. Эти поразительные факты делают реакции глинистых пород тем фундаментом, на котором мы можем не только построить учение о гистерезисе, остававшемся до сих пор непонятным, но и развить наши исследования химических процессов в таких коллоидах, как белки, и таким путем прийти к познанию явлений жизни, все еще представляющих для нас загадку, несмотря на все успехи физиологической химии.

Работы эти были начаты осенью 1939 г. и развивались успешно благодаря содействию **К о н с т а н т и н а Г е н р и х о в и ч а В о й н о в с к о г о К р и г е р а**, стоявшего в то время во главе геологического отдела Воркут-угля, палеонтологов **В л а д и м и р а В а с и л ь е в и ч а П о г о р е в и ч а** и **Г у н ы И в а н о в н ы Д е м с к о й**, с которыми автор работал в самом тесном контакте, и заведующей химической лабораторией **Е к а т е р и н ы П а в л о в н ы Ч и ч и к о в о й**, с исключительной настойчивостью и нередко с преодолением больших трудностей добывавшей необходимые прибо-

ры и реактивы и создававшей благоприятные для ведения исследований чисто внешние условия до бытовых мелочей включительно. Считаю своим приятным долгом принести и здесь указанным лицам мою искреннюю глубокую благодарность.

Незабываемы останутся для меня беседы по затронутым здесь вопросам с профессором Владимиром Владимировичем Богачевым.

Наконец, приблизительно в самой середине развития этих работ я получил сильную поддержку в том благоприятном для меня отзыве, который дал о моих работах академик Александр Павлович Виноградов; усердно прошу и его принять мою глубокую благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

В числе других геология ставит на разрешение и вопрос о происхождении осадочных пород, т. е. об их материнском веществе и тех изменениях, которые оно претерпевает на длинном и длительном пути превращения в ту или иную осадочную породу. Когда ставится вопрос о происхождении тех или иных пород, слагающих доступную нашему исследованию земную кору, то естественнее всего искать на него ответ в исследованиях химического характера. В самом деле, происхождение каждой породы не может представляться нам иначе, как цепью последовательных превращений веществ, слагающих исходную породу, иными словами, как рядом химических реакций, протекавших в совершенно определенных условиях и под действием определенных же химических агентов, находящихся в воздухе, водном потоке, переносящем первые продукты разрушения изверженных кристаллических пород, в том водоеме, в котором отлагалась данная осадочная порода, и, наконец, в тех естественных водах, которые приходили в соприкосновение с данной породой после ее образования. Разгадать все эти реакции, установить условия, в которых они протекали, может только химия, ибо только этой науке дано по конечному продукту ряда химических превращений судить о его материнском веществе, промежуточных этапах изменения этого вещества и тех условиях (среда, температура, концентрация растворов и т. д.), в которых протекали все эти изменения.

Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить историю развития учения об образовании изверженных пород и роль химии в деле построения новых воззрений в этой области науки о Земле.

Не менее ярким примером могущества химических методов исследования являются результаты работ по изучению стасфуртских солей Вант-Гоффа, не только прочитавшего температурные условия, в которых происходило осаждение этих солей. В последнее время производятся определения, и притом очень точные, температуры воды моря мелового периода по содержанию изотопов в карбонате кальция ископаемых раковин.

На глазах нашего поколения химия в короткий срок разгадала материнское вещество богхедов и других сапропелитов, доказав неоспоримым образом, что эти угли представляют собой продукты полимеризации непредельных жирных кислот (Стадников), а также гумусовых углей, материнским веществом которых мы должны были признать лигнин растений (Франц Фишер), вопреки укоренившемуся в течение столетия взгляду геологов, что клетчатка является исходным материалом всех углей.

Не так давно химия выяснила смешанную природу большого числа ископаемых углей, показав, что в образовании их принимали участие не только лигнин, воски и смолы высокоорганизованных наземных растений, но и жирные кислоты микроводорослей (Стадников). Наконец, химия выяснила условия превращения растительного материала в ископаемые

угли, устранив из науки все ни на чем, собственно, не основанные теории превращения растительного материала в ископаемые угли под влиянием высокой температуры (300—350°), а в самое последнее время дала яркое доказательство, что почвы и кровли каменноугольных пластов на контактах никогда не нагревались выше 80—90°, и нашла метод, описываемый в этой монографии, определения максимальной температуры, до которой породы нагревались в течение геологических периодов, или минимальной температуры, до которой породы охлаждались в прежнее время.

Все это позволяло ожидать больших успехов и в том случае, если основные положения химии и ее методы исследования будут приложены к выяснению условий образования глинистых осадочных пород.

Насколько бедны наши знания условий образования осадочных горных пород, показывает обзорная статья Г. И. Теодоровича, в которой сказано следующее: «Среди осадочных пород очень многие аутигенные минералы могут служить показателями условий осадкообразования — значений рН, RH, солености вод (минерализации и относительного содержания солей) и отчасти температуры». Очевидно, что значениями рН и RH далеко не исчерпываются все условия осадкообразования; что же касается определения солености вод, то это удается сделать только для случаев осаждения солей из концентрированных растворов лагун и почти отшнуровавшихся от моря заливов; работы Вант-Гоффа показали, что в таких случаях возможно установить и температурные условия образования минеральных солей, однако до сих пор никто не думал об определении условий отложения глинистых осадочных пород с точным указанием качественного и количественного состава солей в воде того бассейна, в котором протекало образование той или иной глинистой породы.

Подобно углям, сохранившим до наших дней яркие признаки своих исходных (материнских) веществ и отпечатки тех условий, в которых протекало их химическое формирование, глинистые осадочные породы должны были удержать до настоящего времени ясные указания на исходные вещества и точную запись тех условий, в которых они переносились с места своего образования в места отложения, где мы их находим сейчас. И если исходные вещества этих пород может разгадать петрография по сохранившимся обломкам кристаллических пород (кварц, слюда, полевые шпаты и другие минералы), то условия превращения этих веществ в глинистые осадочные породы и те изменения, которые они претерпели на своем пути от места образования до места отложения, может прочесть только химия. Правда, палеонтология с большой точностью устанавливает морское, пресноводное и слабосоленоводное происхождение осадочных пород на основании фаунистических признаков; но она не может определить, какие именно соли и в какой концентрации находились в воде того бассейна, в котором отлагалась исследуемая порода. Кроме того, для палеонтологов непреодолимое препятствие представляют немые породы, не содержащие остатков фауны, а также породы, относительно фауны которых нельзя сказать с уверенностью, что она жила в том же водоеме, где отлагалась порода, а не была принесена со стороны и погибла здесь в чуждых ей условиях.

Продолжающиеся дискуссии о происхождении лёсса и пестроцветных толщ представляют яркую иллюстрацию сказанного.

В качестве примера больших трудностей, встречаемых геологами при решении этих вопросов, можно привести те шаткие результаты, которые были получены при выяснении условий образования лёссов. М. С. Швецов¹ пишет по этому поводу следующее: «Вопрос о происхождении лёсса вызвал много гипотез, в том числе предположение, что он является про-

¹ М. С. Швецов. Петрография осадочных пород. М., изд. 2, 1948, стр. 232.

дуктом почвенно-элювиальной переработки рыхлых поверхностных образований. Высказывалось даже предположение, что он имеет космическое происхождение. Иногда его рассматривают как делювиальное или пролювиальное образование, иногда как речное или озерное отложение. Очень часто его образование связывают с ледниковым периодом, когда были обнажены огромные массы рыхлого, не покрытого растительностью материала, доступного сортировке и переносу ветром и водой. Такие же условия могли осуществляться и при резких колебаниях климата. Наиболее правдоподобное широко распространенное предположение о происхождении настоящего типичного лёсса было высказано еще Рихтгофеном и поддерживается акад. Обручевым.

Согласно этому предположению, лёсс—эоловое образование, результат выноса частичек ветром и их отложения в полосе затишья на травянистых степях. Это подтверждают структурные и иные особенности типичного лёсса.

Несомненно, однако, что многие, весьма близкие к лёссу породы, отличающиеся лишь отсутствием той или иной его характерной черты, могли образоваться и другими перечисленными выше способами (кроме космического)».

При проектировании химических исследований в этой области прежде всего надо было остановиться на способности глинистых образований к реакциям обмена пермутитового характера и, основываясь на этой их способности, установить отличительные черты осадочных пород, отложившихся в морской, пресной жесткой и пресной мягкой водах или же образовавшихся чисто эоловым путем.

Здесь необходимо с возможной полнотой указать, что реакции обмена пермутитового характера до настоящего времени ни разу не применялись для определения условий, в которых отлагались осадочные породы; тем более никто не пытался даже вводить коэффициенты, определяющие степень солености воды бассейна, в котором отлагалась та или иная порода.

Сами по себе реакции обмена пермутитового характера известны давно и нашли широкое применение в технике для смягчения жестких вод, а также в целом ряде производств; пользовались ими и почвоведы для характеристики почв (Гедройц и его школа)¹. В последнее время этими реакциями пользуется довольно часто для своих соображений Л. В. Пустовалов². Так, на стр. 392 он говорит: «К этому же типу ди а г е н е т и ч е с к и х³ явлений следует отнести возможные³ процессы ионной сорбции и катионного обмена, могущие протекать в осадке под влиянием окружающей среды (например, вытеснение из осадка кальция и замена его калием или натрием, или же просто адсорбирование осадком калия и т. п.)». На стр. 397 сказано: «Стадия эпигенеза (позднего диагенеза) осадочных пород характеризуется совокупностью явлений, представляющих собой дальнейшее взаимодействие составных частей осадочной породы между собой (если таковое не закончилось в предыдущую стадию раннего диагенеза) и взаимодействие осадочной породы с той новой окружающей средой, в которой она находится; при этом осуществляется стремление к установлению физико-химического равновесия как внутри осадочной породы, так и между нею и окружающей ее средой».

¹ Достаточный полный обзор применения этих реакций в промышленности читатель найдет в сборнике «Ion Exchange», изданном F. C. Nachod в 1949 г. New York.

² Л. В. Пустовалов. Петрография осадочных пород, ч. I, М., 1940.

³ Разрядка моя.—Г. С.

Л. В. Пустовалов нигде не говорит, что обмен кальция породы на натрий происходил в то время, когда принесенный в море кластический материал находился еще во взвешенном состоянии; нигде также не говорит он об обратной реакции — замене натрия породы на кальций в тех случаях, когда кластический материал попадал в пресную жесткую воду. Вообще же реакции обмена в труде Л. В. Пустовалова нашли место лишь в общих фразах и ни разу не были использованы им для объяснения какого-нибудь определенного изменения в осадочной породе. Насколько мало значения придавал Л. В. Пустовалов реакциям обмена пермутитового характера, видно из следующих двух выдержек:

«Закон физико-химической наследственности и вытекающие из него следствия, к сожалению, далеко не достаточно учитываются при практической работе в области осадочных пород. Вместе с тем, его применение значительно облегчает работу петрографа-осадочника и избавляет его от необходимости привлекать на помощь гипотетические обменные реакции между толщами, деятельность циркулирующих растворов и др., что обычно приводит лишь к значительно усложнению наших представлений о генезисе минеральных тел и полезных ископаемых, но не дает при этом бесспорного его толкования»¹.

«Деятельность вод сводится поэтому в подавляющем большинстве случаев к чисто местному, внутрислоевому перемещению составных частей осадка, без резкого изменения их химического состава; она же облегчает перекристаллизацию породы, перемещение веществ к кристаллическим зародышам. Но все это не меняет основной химико-минералогической характеристики осадочной породы и приводит лишь к молекулярной перегруппировке его составных частей»¹ (стр. 400).

Строго говоря, Л. В. Пустовалов и не имел достаточно оснований придавать этим реакциям какое-нибудь значение, так как о роли их при образовании осадочных пород ничего не было известно в достаточно определенной форме. И Л. В. Пустовалов прав, когда говорит: «Систематическое изучение осадочных пород и современных осадков в отношении способности их к катионному обмену до сих пор никем предпринято не было, если не считать многочисленных работ в этой области, относящихся к почвам. Лишь в последние годы такая исследовательская работа начала у нас успешно развиваться, главным образом в связи с выявлением пермутитного сырья».

Уже на основании наших знаний о реакциях обмена пермутитового характера надо было ожидать, что осадочные породы морского происхождения содержат главным образом способный к обмену натрий, а осадочные породы, отлагавшиеся в пресной жесткой воде, — главным образом способный пермутироваться кальций; осадочные породы опресненных морских вод должны в этом отношении занимать промежуточное положение. Однако наблюдения чисто качественного характера и даже определение абсолютных количеств пермутлируемых натрия и кальция в осадочных породах не могли обещать успеха в деле познания условий их образования. Вполне надежные выводы здесь можно было сделать только при удачном выборе коэффициентов, характеризующих соляной состав вод, в которых отлагались исследуемые породы, так как, вне всякого сомнения, соотношение между пермутлируемыми катионами осадочной породы однозначно определялось соотношением между концентрациями солей в воде бассейна, в котором отлагалась данная

¹ Разрядка моя. — Г. С.

порода. Абсолютные количества пермутируемых натрия и кальция в глинистых породах морского происхождения могут быть различны, но отношение между ними должно быть вполне определенным, строго постоянным, отвечающим соляному составу моря, в котором они отлагались. Это положение вполне приложимо и к породам, отлагавшимся в пресных водах с заметной жесткостью. Что же касается пород, образовавшихся в застойных бассейнах с мягкой водой, содержащей лишь незначительные количества растворенных солей, то они должны показывать соотношения между пермутируемыми натрием и кальцием самых разнообразных величин, определяемых тем составом, который имели продукты превращения полевых шпатов в момент выветривания изверженных пород. Сказанное всецело относится к породам эолового происхождения. Для этих последних двух видов пород предстояло найти такие характерные черты, которые позволяли бы различать их между собою и отличать от пород, образовавшихся в соленых и жестких пресных водах.

Те результаты чисто качественного характера, которые были собраны в котельных, пользовавшихся глауконитовыми песками или искусственными пермутитами для смягчения жестких вод, давали возможность предвидеть, что осадочные породы, подвергавшиеся поочередному действию то пресной, то морской воды (дельтовые и эстуариевые образования), имеют вполне определенные химические признаки, по которым их нетрудно отличить от других осадочных пород.

В качестве характеризующего осадочные породы отношения (коэффициента) было выбрано частное от деления содержащегося в породе пермутируемого натрия на пермутируемый кальций; содержание этих катионов выражалось в миллиэквивалентах и относилось к 100 г породы. Пермутирование велось с помощью раствора хлористого натрия для определения содержащегося в породе пермутируемого кальция и раствора сульфата кальция для определения способного к обмену натрия. Гораздо удобнее, однако, вести пермутирование с помощью растворов хлористого бария, так как в этом случае в одном опыте определяются все содержащиеся в породе пермутируемые катионы (натрий, кальций, магний); кроме того, эта реакция свободна от погрешностей в случае присутствия в породе карбоната кальция, так как углекислый барий более растворим в воде, и карбоната закиси железа (сидерита), как это будет видно из дальнейшего изложения.

Выбор коэффициента оказался удачным. Сначала были исследованы глинистые породы заведомо пресноводного происхождения; во всех случаях вне зависимости от того, производилось ли пермутирование раствором хлористого бария или же растворами хлористого натрия и сульфата кальция, полученные коэффициенты оказались меньше единицы. Затем были исследованы осадочные породы, морское происхождение которых не вызывало у палеонтологов никаких сомнений; оказалось, что эти породы дают коэффициенты, по своей величине приближающиеся к 10. После этого был изучен ряд пород, отлагавшихся, по мнению палеонтолога В. В. Погоревича, в опресненных участках моря; для таких пород коэффициенты по своей величине лежали между 1 и 10.

Этим методом было исследовано около ста осадочных пород, слагающих Воркутскую угленосную толщу, причем наблюдалось поразительное совпадение результатов химического исследования с выводами палеонтолога; незначительное число расхождений (не более пяти процентов) получило в дальнейшем вполне рациональное объяснение и вызвало поста-

новку новых опытов, которые позволили расширить области приложения химического метода и еще раз показали, что получаемые при этом результаты не могут вызывать никаких сомнений.

Таким путем было исследовано около трехсот осадочных пород, образовавшихся в различных условиях, и во всех случаях были получены результаты, находившиеся в полном согласии с наблюдениями палеонтолога. Уже само число совпадений показывает, что химический метод определения условий образования глинистых осадочных пород является вполне надежным, что здесь нет элемента случайности.

Новое доказательство этого дали результаты исследования глинистых пород горизонта Na из угленосной толщи Воркутского каменноугольного месторождения; пробы пород были взяты из нескольких скважин. Здесь по мере изменения фауны, по мере перехода от приспособившихся к опресненной морской воде *Nuculidae* или угнетенных форм *Parallelodon* к морским формам *Pinna*, *Astartela*, *Copocardium* наблюдается изменение коэффициента солености от 2,3 до 7,5 с промежуточными величинами 3,0, 4,1 и 4,5.

Дальнейшее доказательство отсутствия элемента случайности в совпадениях результатов химического исследования с выводами палеонтологов было получено при исследовании тридцатиметровой кровли Мощного пласта, захваченной скважиной К-255. Часто встречающаяся здесь пресноводная *Palaeomutela edmondiana*, а также результаты изучения биоценоза привели палеонтолога В. В. Погоревича к заключению, что вся кровля отлагалась в пресной воде; химическое исследование 27 образцов, взятых из этой кровли через один метр, дало пресноводные коэффициенты: в двадцати пяти случаях они оказались правильными дробями и только в двух случаях достигли единицы.

Новое доказательство пригодности химического метода для определения условий образования осадочных пород дали результаты исследования почв и кровель основных рабочих угольных пластов из шахт 8 и 1 Капитальная. Палеонтология на основании фаунистических признаков пришла к выводу, что эти почвы и кровли отлагались в пресноводных бассейнах; химическое исследование дало для них пресноводные коэффициенты (18 образцов).

В некоторых случаях, как указано выше, наблюдались расхождения между выводами палеонтологов и результатами химического исследования, а именно: для пресноводных, с точки зрения палеонтологов, образцов получались морские коэффициенты, величины которых колебались между 8,7 и 10,4. С точки зрения химии, высокий коэффициент пород, отложившихся в пресных застойных водах, понятен; такие воды характеризуются присутствием разлагающихся растительных остатков и, следовательно, гуминовых кислот, что должно вызывать полное удаление из раствора солей кальция, дающего нерастворимый в воде гумат. В таких водах отлагавшаяся глинистая порода совершенно не подвергалась пермутированию и оставалась в неизменном виде.

Высокие коэффициенты были получены также для ряда пород из угленосной толщи Интинского буроугольного месторождения, относительно которых геологи пришли к выводу, что эти образования отлагались в пресноводных бассейнах.

Ряд опытов показал, что морские породы с коэффициентом 10 находятся в равновесии с раствором, в котором содержание хлористого натрия и сульфата кальция приближается к таковому воды океана; пресноводные же породы с нормальным коэффициентом отдают в такой раствор кальций, пермутируя его на натрий, в таком количестве, что их низкий коэффициент начинает приближаться по своей величине к морскому. Но ни те, ни другие не отдают окиси алюминия в такой раствор или же в рас-

твор поваренной соли; наоборот, все породы, отложившиеся, по мнению палеонтологов, в пресной воде и давшие при химическом исследовании высокие коэффициенты, реагировали с раствором поваренной соли, как содержащим, так и не содержащим сульфат кальция, и непременно отдавали в раствор алюминий в значительных количествах.

Из этих опытов следует, что рассматриваемые породы никогда не приходили в соприкосновение ни с морской, ни с пресной жесткой водой, так как в противном случае они выделили бы весь содержащийся в них реакционноспособный алюминий и потеряли бы способность реагировать указанным образом. Таким путем был найден химический способ устанавливать с полной определенностью, относятся ли осадочные породы с высоким коэффициентом к морским образованиям или же они отлагались в пресноводном застойном бассейне.

Исследование глинистых пород пермского возраста левобережья верховьев Печоры привело к заключению, что эти породы должны быть отнесены к эоловым образованиям, так как они обладают признаками, отличающими их от морских и пресноводных образований (необычайно высокая обменная способность); этот вывод находится в согласии с мнением многих геологов, относящих эти породы к образованиям континентальной и притом аридной обстановки.

Все эти результаты позволили дать новую оценку цифровому материалу, полученному при определении соляного состава нефтяных вод, и на основании чисто теоретических соображений прийти к выводу относительно коэффициентов глинистых пород, служащих почвами и кровлями нефтяных пластов в местах первичного и вторичного залегания нефтей. Исследование нескольких образцов глинистых пород из нефтеносного района Ухты подтвердило правильность этих выводов и показало, что ухтинская нефть находится в месте вторичного залегания, что согласуется с мнением геологов. Но если до настоящего времени мнение геологов представляло мало обоснованную гипотезу, то теперь мы можем рассматривать его как базирующийся на цифровом материале вывод.

Выбранный коэффициент для определения степени солености воды, в которой отлагалась та или иная глинистая порода, не является единственно возможным; теоретически надо было предвидеть, что и отношение содержащегося в породе пермутируемого кальция к количеству пермутируемого магния должно иметь вполне определенное значение в зависимости от того, отлагалась ли порода в пресной или в морской воде; в пресноводных образованиях это отношение должно быть больше единицы в связи с тем, что в таких водах концентрация солей кальция выше таковой солей магния, в породах же морского происхождения это отношение должно быть меньше единицы, если концентрации солей в воде морей прежних геологических периодов были близки к современным. Вывод относительно пресноводных образований вполне подтвердился при исследовании значительного числа пород, которые необходимо признать пресноводными на основании наблюдений палеонтологов и результатов химического исследования.

Относительно пород морского происхождения окончательный вывод можно будет сделать лишь после определения соляного состава вод морей прежних геологических периодов. Достигнуть этого вполне возможно с помощью типичных морских пород, обладающих высоким коэффициентом (10). Для этого необходимо в ряде опытов привести такую породу в соприкосновение с растворами хлористого натрия, сульфата кальция,

сульфата и хлорида магния различных концентраций; тот раствор, концентрация которого не изменится в течение продолжительного времени, или, иными словами, раствор, с которым порода заведомо морского происхождения находится в равновесии, и будет отвечать по своей концентрации растворенных солей морской воде, в которой протекало образование взятой для опытов осадочной породы.

Предварительные опыты показали, что таким путем можно определить соляной состав морской воды прежних геологических периодов; эти опыты позволили прийти к заключению, что вода пермского моря в районе Воркутского каменноугольного месторождения содержала 3,0% хлористого натрия и 0,0520% окиси кальция в виде сульфата. Таким образом, мы получаем возможность экспериментальным путем решать вопросы о соляном составе вод прежних морей; до сих же пор в этой области науки исследователям приходилось ограничиваться построением гипотез, базировавшихся на крайне шатких основаниях. Так, К. А. Даву¹ высказал предположение, что химический состав солей в морской воде сильно менялся в различные периоды истории Земли. По его мнению, в значительной части протерозойской эры морская вода не давала возможности образования известковых раковин и известковых скелетов. Так как в докембрийское время море почти не содержало извести, то в нем могли жить только организмы с хитиновыми или кремневыми твердыми частями тела, а большинство морских организмов этого периода должны были быть мягкотелыми¹. По этому поводу К. Динер² замечает: «богатое развитие в альгонских отложениях Монтаны мощных известковых банок, построенных трещинными водорослями (*Collenia*, *Cryptozon*, *Newlandia*, *Canadia*), противоречит, однако, мнению Даву».

В настоящее время не подлежит уже сомнению, что при точном определении в породах заведомо морского происхождения всех способных к обмену катионов и последующем подборе растворов, находящихся в равновесии с такими породами, можно установить соляной состав морских вод соответствующих геологических периодов; если же исходить из морских пород различных геологических периодов, начиная с древних, и вести исследование в этом направлении, то можно проследить во всех деталях историю мирового океана. Этим путем можно установить момент появления солей магния в воде океана, а это значит указать время зарождения живой растительной хлорофиллоносной клетки; зная же это время, можно с помощью данных, которыми располагает геология, определить условия появления жизни на Земле и таким образом поставить на почву опыта и наблюдений разрешение интереснейшего вопроса, который до сих пор решался всевозможными ничем не обоснованными и часто бредовыми «теоретическими» соображениями.

Детальное исследование различных пресноводных глинистых образований и подбор соляных растворов, которые бы находились в равновесии с этими породами, позволяют определять состав различных поверхностных вод прежних геологических периодов.

Способность обменивать катионы не является постоянным, неизменным свойством глинистых пород. Она может меняться в сторону уменьшения под влиянием повторяющихся пермутирований или нагревания до сравнительно низкой температуры (100—150°) в течение короткого времени; охлаждение глинистых пород ниже нуля не вызывает изменений способности к реакциям обмена. Так как в составе глинистых пород присутствуют кол-

¹ Цитирую по К. Динер. Основы биостратиграфии. Перев. 1934, стр. 26.

² Л. с.

лоиды или же стоящие близко к ним цеолитоиды, то можно утверждать, что нагревание и замораживание будут менять и другие их свойства — способность набухать в воде, адсорбировать водяной пар, растворенные в воде вещества и т. д. Исследуя детально глинистую породу в ее естественном состоянии и после нагревания до определенной температуры, мы можем определить, нагревалась ли порода до этой температуры или нет: если она изменит свои свойства, следовательно, в естественных условиях она никогда не нагревалась до этой температуры. Рядом опытов возможно таким образом определять максимальные температуры, до которых породы нагревались в прежние геологические периоды. Таким же путем мы можем прийти к определению минимальных температур, до которых породы охлаждались в прежние время. Наука получает в свое распоряжение еще один и притом более универсальный геологический термометр.

Легко видеть из всего вышесказанного, что химический метод позволяет решать такие вопросы, которые еще вчера геология не могла даже поставить на разрешение; тем более он окажется полезным при решении большого числа частных вопросов о происхождении и условиях образования целого ряда осадочных пород и позволит в значительной мере освободить учебники, монографии и трактаты по геологии от слишком частого повторения таких вводных слов, как «по-видимому», «кажется», «вероятно», «можно думать» и т. д. Правда, некоторые монографии по геологии сумели обойтись без этих вводных слов, но утверждения, что порода образовалась путем химической дифференциации, с научной точки зрения представляются столь же бессодержательными, как и указания, что прозрачные гелеподобные части углей образовались путем гелификации. Дальнейшее развитие чисто теоретических исследований в области реакций глинистых пород с растворами различных солей дало новые основания для решения ряда других геологических вопросов, связанных с учением о глинистых осадочных породах, а затем привело и к выяснению условий накопления растительного материала, давшего начало каменным углям Воркутского месторождения; одновременно с этим мы получили ясное представление о процессах почвообразования и более яркую характеристику почв.

Сопровождавшие эти исследования открытия ряда совершенно новых реакций, усложняющих процесс обмена катионами между глинистой породой и растворами различных солей, значительно расширили область научного и практического применения химического метода, а также со всей очевидностью показали, что химический характер глинистой породы не остается неизменным, что ее реакционная способность непрерывно меняется даже при пермутировании растворами одних и тех же солей, а тем более при действии различных, что эти породы чрезвычайно чувствительны ко всяким изменениям температуры, концентраций солей в растворе и даже порядка пермутирования растворами двух солей. Все эти влияния приводят сначала к понижению реакционной способности глинистой породы, а затем и к полной потере ее; остается лишь одна способность к обменной реакции с раствором соли.

В общем можно сказать, что глинистая порода при действии на нее растворов солей постоянно меняется химически, живет. В науке давно уже говорят о жизни коллоида, о том, что он проходит стадию молодости, постепенно стареет и, наконец, умирает химически, утратив способность к каким бы то ни было реакциям, характерным для него в дни молодости; это представление о жизни коллоида сложилось под влиянием результатов классических исследований Ван Беммелена, открывшего гистерезис степени оводнения и обезвоживания гелей, а также давшего исчерпыва-

ющую химическую характеристику гелей кремневой кислоты, окиси алюминия и окиси железа. Никто, однако, не мог дать точных указаний, в чем, собственно, состоит жизнь коллоида и какие процессы приводят его к химической старости, а затем и к смерти. Точно так же и явление гистерезиса оставалось непонятным; было ясно, что процесс оводнения и обезвоживания гелей необратим и законам классической термодинамики не подчиняется; однако объяснение этого явления до последнего времени не было найдено. Мало того, терялась уже надежда, что это объяснение будет найдено когда-нибудь, так как изучение поглощения и отдачи коллоидом воды давало лишь количественные представления о процессе, но ничего не говорило о качественной стороне явления.

Исследование отношения глинистых пород к растворам различных солей должно было раскрыть качественную сторону процессов жизни коллоида; необходимо было только отказаться от рутинных методов исследования коллоидов и пойти по новому пути. Действительно, новый путь скоро привел к открытию своеобразных реакций; одни из них совершенно не подчинялись второму началу термодинамики, а все они вместе настолько осложняли такой простой химический процесс, как обмен катионами, что и этот последний становился необратимым, а кривые обогащения и обеднения породы каким-нибудь катионом расходились на всем своем протяжении, кроме двух крайних точек.

Глава I

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД, ПОДЛЕЖАЩИХ ИССЛЕДОВАНИЮ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ, И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДАМИ ГЕОЛОГИИ

Большое разнообразие материалов, составляющих доступную нашему исследованию земную кору, нередко очень сложный и притом непостоянный состав отдельных их представителей, отсутствие определенных, строго выдержанных признаков создают значительные затруднения при построении научных определений и классификации для этих образований. По существу все хорошо знают, что такое горная порода, и в то же время даже специалист, занимающийся исследованиями в этой области, не сможет дать этому понятию такое определение, которое кратко и с исчерпывающей полнотой охватило бы все его содержание. Это и естественно: невозможно дать определение понятию «порода», если мы не можем определить хотя бы с очень широким обобщением понятия «минерал» таким образом, чтобы не смешивать его с породой, состоящей из ряда минералов. Определения В. И. Вернадского в его «Минералогии» и в «Истории минералов земной коры» слишком широки и не ограничивают породы от минерала; определения Э. Дина, П. Ниггли и Ретли слишком узки; этим же недостатком страдают и новейшие определения этого понятия, данные М. Н. Годлевским и А. Т. Бетехтиным; наиболее удачным следует признать определение Ф. К. Болдырева, но и оно должно быть рассматриваемо лишь как удачная попытка, но не как решение вопроса; тем более трудно дать определение понятию «порода»¹.

И. В. Мушкетов и Д. И. Мушкетов² дают следующее определение для горной породы: «Каменные массы, представляющие единение одного или нескольких минеральных видов, занимающие более или менее значительные пространства и составляющие существенные части земной коры, называются горными породами». В этом определении слова «каменные массы» как бы исключают из числа горных пород все такие рыхлые образования, как гравий, пески и глины, а между тем все, в том числе и Мушкетовы, привыкли считать их породами. Если определить горные породы как составляющие земную кору (литосферу) скопления материалов, залегающие пластами и захватывающие значительные части пространства, сложенные одинаково и в связи с этим обладающие одинаковыми признаками на большом протяжении, то и такое определение не может удовлетворить строгим требованиям. Такие же затруднения встречает наука и при составлении определения, что такое «осадочная порода», о чем свидетельствуют возникающие от времени до времени дискуссии на эту тему. Это и понят-

¹ См. А. С. Уклонский. Новое определение понятия «минералы». Сборник «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд. АН СССР, 1946.

² И. В. Мушкетов и Д. И. Мушкетов. Физическая геология, изд. 4. М.—Л., 1935.

но: если трудно дать определение основному понятию «порода», то так же, если только не более трудно дать точное и ясное определение производному понятию «осадочная порода».

Твенхофел в своей книге «Учение об осадках» так определяет осадочные породы: «Осадки представляют отложения твердого материала (или материала в состоянии переноса, могущего быть отложенным), полученные из какой-либо среды на поверхности земли или в ее внешней коре при условиях температуры, приближающейся к нормальной для дневной поверхности. Подразумевается некоторый перенос, который может варьировать от простого отделения частиц от материнской породы до передвижения на много километров». «Твердое вещество может быть органического и неорганического происхождения». Это определение, несмотря на расплывчатость, не охватывает отложений вулканической пыли, которая образовалась не при таких температурных условиях, о которых говорит Твенхофел, органиогенных известняков, которые никакому переносу не подвергаются, и т. д.

Э. Ог¹ так определяет эти породы: «в геологии под именем осадков или осадочных горных пород разумеют все отложения, все горные породы, образовавшиеся при участии внешних динамических агентов». Для понимания этого определения надо знать, какие породы образуются при участии внешних динамических сил; ясно, что мы попадаем в логический *circulus viciosus*, или же *idemperidem*.

Еще труднее дать исчерпывающее определение одной из осадочных пород, которая будет интересовать нас в дальнейшем изложении, так как это понятие является вторым производным от трудно поддающегося определению основного понятия «порода» и первым производным столь же трудно поддающегося определению понятия «осадочная порода».

Глину можно охарактеризовать как с химической, так и с физической точки зрения. Геологи и дают такие характеристики, но нас они не могут удовлетворить по той причине, что исследования химическим методом подлежат не только глины в петрографическом смысле, но и такие глинистые породы, которые петрографы никогда не относили к глинистым образованиям. Все это вынуждает нас отказаться от построения определения, что такое глинистая порода, подлежащая исследованию новым методом, и ограничиться существующими петрографическими классификациями и определениями осадочных пород с указанием, какие из них с чисто химической точки зрения мы будем относить к глинистым и поэтому входящим в круг наших исследований; при этом будут приведены взгляды геологов на происхождение этих пород, чтобы указать на интерес и значение исследования породы и наметить путь для приложения химического метода. Надо заметить, что в монографиях, трактующих вопросы о глинах и глинистых образованиях, обычно не дают им определений, полагая, очевидно, что это понятие первоначальное, в определении не нуждающееся.

Петрографы осадочных пород определяют глины величиной зерен, слагающих осадочное образование, химическое же исследование не может ограничиваться породами, удовлетворяющими определенным нормам для размеров зерна. Так, например, М. С. Швецов в своей «Петрографии осадочных пород» (2-е изд., стр. 235) дает следующее определение: «Это породы, всегда состоящие более чем на 50% из мельчайших частиц (меньше 0,001 мм или, во всяком случае, меньше 0,01 мм) с резким преобладанием осадочных новообразований. Они состоят преимущественно из «глинистых минералов», иногда с небольшой примесью обломочных реликтовых

¹ Э. Ог. Геология. Русский перевод, изд. 7, 1938, стр. 85.

минералов. В подавляющей части глины пластичны». Но химическому исследованию подлежат и породы, сложенные более крупными зернами, — алевриты и алевриты. Геологи различают осадочные породы рыхлые (не сцементированные, легко рассыпающиеся), отдельные зерна которых ничем не связаны между собою, и твердые (сцементированные), или камни, зерна которых прочно соединены между собой каким-нибудь связующим цементом (кремневой кислотой, карбонатом кальция, глинистым образованием) или же спрессованы давлением налегающих пород в плотную компактную массу.

Все твердые породы, отдельные зерна которых сцементированы глинистыми образованиями, также подлежат исследованию химическими методами, вне зависимости от размеров составляющих породу зерен и количественного соотношения между цементом и связуемым материалом.

Размеры зерен, составляющих породу, часто дают достаточно яркие указания на условия ее образования и потому также кладутся геологами в основание классификации осадочных пород. Твенхофел¹ на основании этого признака следующим образом подразделяет осадочные породы:

	Диаметр, мм
Валуны	256 и более
Булыжники	64—256
Гальки	4—64
Гравий	2—4
Очень крупный песок	1—2
Крупнозернистый песок	0,5—1
Среднезернистый песок	0,25—0,5
Мелкозернистый песок	0,12—0,25
Очень мелкозернистый песок	0,05—0,12
Силт	0,004—0,05
Глина	меньше 0,004

А. В. Пустовалов² предлагает подразделять осадочные породы по величине зерна следующим образом:

	Диаметр мастиц, мм
Пелит (глина)	0,01
Алеврит (силт)	0,01—0,10
Псаммит (песок)	0,10—1,00
Гравий	1,0—10,0
Галка (щебень)	10,0—100,0
Валуны	100,0—1000,0
Глыбы	1000,0

И в первом и во втором случае цифры берутся совершенно произвольно; при определении породы никогда зерна точно не измеряют; в грубозернистых породах (гравий, галка) сортировка еще мало заметна и диаметр зерен колеблется в широких пределах; все это заставляет предпочесть подразделения А. В. Пустовалова как более простые и легче запоминаемые. Пелиты (глины) могут представлять рыхлую систему, легко разминаемую в руке и взмучивающуюся в воде, или же плотное, хорошо спрессованное образование, не распадающееся при погружении в воду, не разминаемое в руке и требующее для измельчения удара пестика. Рыхлые пелиты называются глинами, а плотные — литами (алевролитами, аргиллитами); Л. В. Пустовалов называет их пелитолитами; между первыми и вторыми существует ряд незаметных переходов.

¹ Русский перевод: «Учение об образовании осадков», 1936, стр. 43.

² «Петрография осадочных пород», ч. II, М., 1940, стр. 7.

Пелиты состоят из частиц, наиболее легко переносимых ветром и водой, а потому они естественно отлагаются позже других продуктов разрушения горных пород. Являясь самыми мелкими продуктами разрушения, пелиты должны представлять собой и конечные продукты и промежуточные стадии химического превращения входящих в состав кристаллических пород и сравнительно легко поддающихся выветриванию минералов, в частности полевых шпатов. Следовательно, пелиты, или глины, характеризующиеся определенным очень малым размером частиц, представляют собой глины и с химической точки зрения. Таким образом, пелиты и пелитолиты представляют собой осадочные породы, подлежащие исследованию химическим методом.

Пелитолиты (аргиллиты), не различимые между собой по крупности зерна, показывают ясно заметную разницу в способности отстаиваться после взмучивания в воде в зависимости от того, отлагались ли они в морской или пресной воде; это правило приложимо только к образованиям одного и того же бассейна.

Следующие по крупности зерна осадочные породы (от 0,01 до 0,1 мм) также могут быть рыхлыми и тогда называются алевриты или же плотными камнеподобными, носящими название алевролиты. Эти образования, называемые в английской литературе silt (ил), также состоят главным образом из глин в химическом смысле, т. е. из продуктов выветривания полевых шпатов. Следовательно, алевриты и алевролиты должны быть отнесены к глинистым образованиям и включены в число пород, пригодных для изучения химическим методом.

Русские геологи часто пользуются терминами алевролит и аргиллит для обозначения глинистых образований, причем нередко (в Кузнецком и Воркутском каменноугольном бассейнах) вводят дальнейшие подразделения, называя промежуточные по величине зерна образования алевритовыми аргиллитами, а образования с более крупными зернами, чем у алевролитов, — крупнозернистыми или песчанистыми алевролитами; само собой разумеется, что и эти образования с химической точки зрения надо отнести в число глинистых. Л. В. Пустовалов¹ относит аргиллиты к «метаморфизированным аналогам» пелитолитов и добавляет, что аргиллитами называют плотные пелитолиты, сцементированные кремнеземом; слоистость часто выражена менее ясно, чем у нормальных пелитолитов; что является цементом в аргиллитах, едва ли можно сказать с уверенностью; самые мелкие пелитовые зерна коллоидной природы могут дать очень твердую породу без всякого цемента, под влиянием одних лишь давлений и обезвоживания. Известны песчаники, в которых зерна кварца сцементированы глинистым материалом. Пески могут состоять из зерен кварца и содержать лишь небольшую примесь других минералов; такая осадочная порода не покажет способности к реакциям обмена пермутитового характера и потому непригодна для исследования химическим методом. Это относится и к кварцевым песчаникам, в которых зерна кварца сцементированы кремнеземом или карбонатом кальция.

Если же песок содержит значительную примесь глинистых частиц и занимает, таким образом, промежуточное положение между чистым кварцевым песком и алевритом (силтом), то его надо отнести к глинистым образованиям, которые будут обладать способностью к реакциям обмена, хотя и значительно пониженной. Обычно пески, в которых преобладают глинистые частицы, называют суглинками, а пески, содержащие больше половины крупных зерен, получили название супесей.

¹ «Петрография осадочных пород», ч. II, стр. 178.

В природе встречаются, однако, песчаники, получившие название полимиктовых и представляющие довольно пеструю смесь различных минералов. Минералогический состав (в %) двух таких полимиктовых песчаников из угленосной толщи Воркутского каменноугольного месторождения дан в табл. I.

Таблица 1*

Сквежина	Кварц	Кремнистые породы	Глинистые породы	Полевой шпат	Порфирит	Хлорит	Плагиоклаз	Халцедон	Глаукофант	Микроклин	Эффузивные породы	Микрокварцит
K-138	19,9	32,0	13,0	7,3	7,5	—	2,4	1,1	0,2	13,9	2,7	—
K-447	15,7	26,3	20,4	7,2	23,7	0,3	3,5	0,8	—	—	1,2	1,0

* Анализ произведен В. В. Доминиковским.

Присутствие в составе песчаников значительных количеств глинистых пород и полевых шпатов (в сумме около 40%) давало основание ожидать, что способность к реакциям обмена пермутитового характера выражена у них достаточно ясно, что и подтверждалось при опытах, описываемых в главе VIII.

Нередко встречаются также пески, получившие название аркозовых или просто аркозов, которые Л. В. Пустовалов¹ относит к полимиктовым (многоминеральным) образованиям; они получаются при разрушении кислых кристаллических пород (гранита, гнейса). Естественно, что при разрушении гранита, состоящего из кварца, слюды и полевого шпата, до зерен, величина которых не превышает 1 мм и часто спускается до 0,1 мм, процессы химического изменения полевых шпатов (выветривание) имели место и отчасти превратили их в глинистые продукты, занимающие промежуточное положение между каолином и полевыми шпатами; И. В. и Д. И. Мушкетовы² определяют аркозы как «песчаники, богатые каолинизированным полевым шпатом и содержащие рядом листочки слюды».

Другой вид песчаников, получившихся при разрушении основных изверженных пород и называемых вакка³, также относится к полимиктовым и по своему химическому характеру стоит близко к аркозам. Эти виды песчаников, не будучи собственно глинистыми образованиями, обладают способностью к реакциям обмена пермутитового характера и могут служить объектом химического исследования для выяснения условий их отложения. Такие исследования должны иметь большое значение в деле выяснения характера наземных вод прежних геологических периодов.

Гравий, галька и валуны в тех случаях, когда они представляют только окатанные, но химически не измененные обломки кристаллических пород, не могут обладать достаточно ясно выраженной способностью к реакциям обмена и потому непригодны для химического исследования. Но если эти образования входят в состав конгломератов с глинистым цементом, то последний может дать ценные указания на условия своего образования при всестороннем изучении его способности к реакциям обмена пермутитового характера. Само собой понятно, что при исследовании конгломератов с глинистым цементом гравий и гальку необходимо удалить без остатка.

При всех разрушениях изверженных пород до обломков с размерами гальки и меньше процессы никогда не останавливаются на механическом

¹ Л. с., стр. 127, 140 и 141.

² «Физическая геология», стр. 165.

³ Л. с., стр. 127, 140 и 141.

измельчении породы; вслед за ними и даже одновременно происходит химическое разложение входящих в их состав минералов, в первую очередь полевых шпатов, при действии водяного пара и углекислоты воздуха; происходит так называемое выветривание породы. Когда же к указанным агентам воздуха присоединяется жидкая вода (дождь, поток), процессы химического разложения изверженной породы проходят с большей скоростью, захватывают большее число составных частей и идут гораздо дальше, чем на воздухе. Выветривание изверженных пород на воздухе изучено очень мало; еще меньше исследовано действие на них естественных вод, содержащих кислород и угольную кислоту; а между тем не подлежит сомнению по чисто теоретическим соображениям и полученным уже при исследовании глинистых осадочных пород результатам, что естественные воды должны вызывать значительные изменения в составе кристаллических пород и продуктов их распада. Один пример подтвердит сказанное.

Уральский диорит показал значительную растворимость в воде, большую растворимость в 10%-ной соляной кислоте и вполне заметную способность к реакциям обмена катионами. Этому диориту Л. А. Смирновым была дана следующая петрографическая характеристика: «структура породы — зернистая. Размер зерен от 0,2—0,3 мм до 3 мм. Порода состоит из плагиоклаза, достигающего 60—65% с хорошо выраженными двойниками». Минералогический состав (в %) диорита приведен в табл. 2.

Таблица 2

Шлиф	Плагиоклаз	Калиевый полевой шпат	Кварц	Амфибол	Пироксен	Примеси рудные
1-й	57,7	10,58	7,69	8,65	15,59	1,80
2-й	57,7	14,10	5,13	5,13	15,39	2,56

Результаты химического анализа (в %) диорита даны в табл. 3.

Таблица 3*

Анализ	Потеря при прокаливании	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1-й	1,82	43,78	1,62	33,18	16,85	4,14
2-й	1,94	43,50	1,85	32,85	17,00	4,06

* Химические анализы выполнены М. М. Клинковой.

При действии 10%-ной соляной кислоты диорит отдал в раствор 45,46%; отдельно проанализированы раствор и остаток; результаты анализа (в %) приведены в табл. 4.

Таблица 4*

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
В остатке	43,98	0,70	4,90	3,35	1,52
В растворе	0,00	1,16	28,04	13,15	2,37
Сумма	43,98	1,86	32,94	16,50	3,89

* Химические анализы выполнены Н. М. Клинковой.

100 г диорита поглотили из полунормального раствора хлористого бария 0,09850 г BaO (1,28 м-экв.) и отдали в раствор следы CaO (около

0,0140 г) и около 0,015 г щелочных окислов. Этот диорит в течение двадцати дней подвергался действию влажной углекислоты при 125°. После этого диорит показал присутствие карбоната, а при действии раствора хлористого бария отдал в раствор вполне заметные количества окиси кальция (0,015 г на 100 г породы) и щелочных окислов (0,05 г в пересчете на Na_2O).

Опыт изучения действия влажной углекислоты на диорит убеждает нас, что процессы химического разложения кристаллических пород начинаются одновременно с механическим разрушением и продолжаются до момента отложения породы в том или ином водном бассейне. Этот опыт показывает также, что процессы выветривания кристаллических пород могут быть изучены в лабораторных условиях в течение сравнительно короткого времени, при том только условии, что скорости реакций породы с углекислотой и водяным паром будут сильно увеличены измельчением породы и повышением температуры, а также концентрации углекислоты. Из результатов приведенного опыта следует также, что все решительно мелкозернистые продукты разрушения изверженных пород, начиная с аркозов и вакк, должны обладать способностью к реакциям обмена катионами, а следовательно, и давать указания о своем химическом прошлом. Конечно, между аркозами и глинами (пелитами) в этом отношении будет наблюдаться большая разница, точно так же как между глинами, являющимися промежуточными продуктами превращения полевых шпатов, и каолином, представляющим конечный продукт выветривания алюмосиликатов. Едва заметная способность обменивать катионы у диорита будет возрастать по мере его химического разрушения и превращения в глины, достигнет максимума и затем начнет медленно падать, пока не дойдет до нуля в момент превращения всего диорита в смесь кварца, слюды и каолина.

Так представляется теоретически процесс выветривания диорита и других изверженных пород; однако фактического материала, который мог бы подтвердить этот вывод, в настоящее время мы не имеем вследствие полной неизученности процессов выветривания. Тем не менее обосновать этот вывод можно имеющимися уже результатами химического исследования песчаников и глинистых осадочных пород. Для более глубокого понимания последних результатов необходимо познакомиться с современными знаниями о минералогическом и химическом составе пелитов; такое знакомство необходимо также для того, чтобы более уверенно проектировать опыты по изучению выветривания изверженных пород и истории осадочных пород глинистого характера.

Все петрографы осадочных пород согласно утверждают, что существует почти бесконечный ряд переходов между глинами и силтами (алеверитами) и грубыми кластическими породами и по величине зерна, и по составу как минералогическому, так и химическому. Так, Твенхофел¹ говорит: «в глинах и силтах, получившихся в результате абразии, истирания и ударов, могут присутствовать любые составные части; обычно они представлены наиболее обычными порообразующими минералами, такими, как кварц, полевой шпат и пр. Другими составными частями являются глинистые материалы, различные карбонаты и сульфаты в непостоянном количестве; также непостоянно количество органического вещества». Эти «глинистые материалы» и представляют ту пеструю смесь продуктов химического превращения изверженных пород, которая укладывается без заметных скачков между полевыми шпатами и каолином; эта смесь содержит среди других образований и такие, которые обладают способностью к реакциям обмена катионами.

¹ L. c., стр. 224.

В настоящее время мы не можем указать, какие именно соединения обуславливают эту способность к реакциям обмена, вследствие малой изученности минералогического и химического состава глин. Во всяком случае эти соединения нельзя искать среди тех минералов, которые петрографы осадочных пород указывают в числе составных частей глин и которым придают формулы водных алюмо- и ферросиликатов; такие образования стоят очень близко к конечной стадии превращения полевых шпатов — каолину. Гораздо скорее их можно найти среди минералов, близких по составу к монтмориллониту — магний-кальциевому алюмосиликату, которому Твенхофел¹ придает «приблизительно» следующий состав: (MgO, CaO и т. п.) $Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 + Aq$. Однако наиболее вероятно, что носителями способности к реакциям обмена являются члены группы «калийсодержащих глин»² и группы, встречающейся во многих глинах, «свойства которой не определены окончательно»². К такому выводу надо прийти по следующим соображениям. Способность к реакциям обмена показывают либо цеолиты, занимающие промежуточное положение между кристаллоидами и коллоидами, либо типичные коллоиды, к которым в первую очередь надо отнести нерастворимые в воде гуматы, либо, наконец, искусственные цеолиты (пермутиты), которые пока приходится рассматривать как коллоиды. Поэтому из всех составных частей глин мы должны приписать способность к реакциям обмена тем соединениям, или, вернее, смесям, «свойства которых не определены окончательно» вследствие ясно выраженной коллоидной природы их и невозможности по этой причине выделить какие-нибудь определенные соединения с более или менее постоянными составом и свойствами.

Физико-химики давно уже обратили внимание на способность коллоидов почв к реакциям обмена. Так, Эйтель³ говорит: «находящимся в почвах алюмосиликатным телам давно уже присвоено название «почвенных цеолитов», которое справедливо, однако, лишь наполовину, поскольку мы всегда под цеолитами подразумеваем только кристаллические вещества. Если главное внимание обратить на способность к обмену, что представляется фактически вполне обоснованным, то безусловно следовало бы предпочесть для них название «почвенные пермутиты». В. И. Вернадский предложил для этих неизвестных нам веществ с ясно выраженной способностью к реакциям обмена катионами название «цеолитоиды». Так как в настоящее время можно утверждать, что способность к таким реакциям присуща не только почвам, но всем решительно глинистым образованиям, то гораздо удобнее для всех носителей этой способности, в том числе и почвенных, удержать предложенное В. И. Вернадским название «цеолитоиды». Эти неизвестные нам коллоидные носители способности к реакциям обмена должны быть алюмосиликатами, содержащими окислы щелочных и щелочноземельных металлов, и по своему составу приближаться более к полевым шпатам (плагноклазам), чем к каолину.

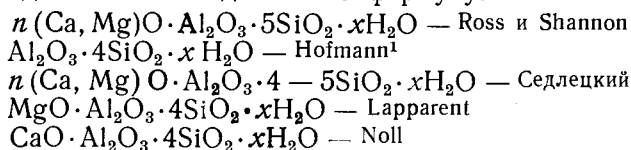
В настоящее время можно ограничиться этими общими указаниями относительно составных частей глинистых образований, обуславливающих их способность к реакциям обмена пермутитового характера, несмотря на то, что на протяжении двадцатых и тридцатых годов настоящего столетия исследование глин велось достаточно широко с применением новых методов, из которых наибольшее распространение получил рентгенографический в применении к изучению фракций глин, величина зерн которых лежит ниже 0,1 μ . Однако сейчас мы еще не имеем оснований считать, что интерпретация полученных рентгенографически результатов уже

¹ Л. с., стр. 225.

² Л. с.

³ Эйтель. Физическая химия силикатов. Русский перевод, 1936, стр. 431.

закончена и нам достаточно точно известны как входящие в состав глини минералы, так и их происхождение и свойства. Для подтверждения сказанного достаточно остановиться несколько подробнее на наших знаниях о наиболее изученном минерале глинистых образований — монтмориллоните. Для этого минерала, подробно охарактеризованного рентгенографически, мы не имеем определенной формулы, выражающей его состав, и каждый исследователь глини дает свою формулу:



Приведенные формулы показывают, что в руках разных исследователей были различные минералы, или, вернее, смеси минералов, и что до настоящего времени мы не имеем результатов ни минералогического, ни химического, ни рентгенографического исследования индивидуального минерала, который мы называем монтмориллонит. Это и естественно. Самый способ минералогического определения глинистых минералов дает полную гарантию, что наши знания в этой области относятся к смесям, а не к индивидуальным минералам.

«Обычно выделение глинистых минералов проводилось следующим образом. Где-нибудь находились залежи глины, которая под микроскопом была однородна и имела вполне определенные свойства. Ее принимали за состоящую из одного минерала и с помощью химического анализа устанавливали химический состав нового минерала. Так было с глиной горы Монтмориллон, где был выделен минерал монтмориллонит; так было с каолиновыми и накритовыми глинами и т. д.»² В своей коллоидно-дисперсной минералогии И. Д. Седлецкий неоднократно подчеркивает, что монтмориллонит и другие глинистые минералы относятся к образованиям, зерна которых по своим размерам находятся за пределами «разрешающей способности микроскопа»; непонятно поэтому, как можно с помощью микроскопа судить об однородности глинистых минералов.

Нет ничего удивительного поэтому, что дальнейшее развитие исследований глинистых минералов привело самих исследователей к выводу, отрицающему, собственно говоря, существование недавно открытых минералов. «Широкие и детальные исследования монтмориллонитовых образований... все чаще стали убеждать в большой сложности и разнообразии минерала монтмориллонита. Это мнение вылилось в самое последнее время в предположение, что мы имеем дело не с одним минералом, но с большой группой минералов монтмориллонита». «Проведенные нами исследования монтмориллонитовых глини подтвердили, что монтмориллонит не является индивидуальным минералом, а представляет собой целую группу индивидуальных и близких между собой минералов с разным составом». Этот последний вывод так же не обоснован, как и вывод относительно индивидуальности монтмориллонита с горы Монтмориллон.

В самом деле, если рассмотреть формулы для монтмориллонита Ross и Shannon, Hofmann, Lapparent, Noll и И. Д. Седлецкого, то у всех их наблюдается одна общая и в то же время характерная черта — непостоянное содержание воды, что и заставило авторов приведенных формул

¹ U. Hofmann, K. Endell и D. Wilm («Ang. Chem.» 47, 539 [1934]) дают несколько иную формулу для монтмориллонита— $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; приведенные формулы взяты из работы И. Д. Седлецкого.

² И. Д. Седлецкий. Коллоидно-дисперсная минералогия. Изд. АН СССР, 1945 (везде подчеркнуто мной. — Г. С.)

выражать содержание воды в монтмориллоните знаком x . И не только в монтмориллоните, но во всех решительно глинистых образованиях (аргиллитах, алевролитах) содержание воды колеблется в широких пределах и определяется как условиями существования глины в последнее время, так и всей ее историей, как это мы увидим ниже. Целый ряд аргиллитов, слагающих воркутскую угленосную толщу, выдержанных в одинаковых условиях при комнатной температуре, показал большие расхождения в содержании воды, удаляемой из породы при 120° , и потерь при прокаливании (см. ниже).

Содержание воды, удаляемой при 120° , колеблется от 0,19 до 1,80%, а воды, удаляемой при прокаливании, — от 0,28 до 10,3%. Определение воды при прокаливании дает, конечно, грубые числа, но разница так велика, что не может быть речи о зависимости этих колебаний от таких побочных факторов, как выгорание органических веществ, окисление закисного железа в окисное, разложение карбонатов (в этих глинистых образованиях их не было) и т. д.; в приведенных ниже данных обращает на себя внимание факт очень малой величины потери при прокаливании углистым аргиллитом № 3, что со всей определенностью указывает на ничтожное содержание органических веществ даже в темноокрашенных углистых аргиллитах.

В настоящее время установлено с полной определенностью, что процессы набухания в жидкой среде и процессы отдачи воды, так же как и явления оводнения и обезвоживания в атмосферах с различной упругостью пара, связаны с изменением кристаллической решетки не только таких «кристаллоидов», как цеолиты, но и таких коллоидов, как кремнекислота, клетчатка и ее эфиры. Разница в этом отношении между крупнокристаллическими естественными цеолитами и приведенными гелями состоит лишь в том, что эти изменения у цеолитов можно наблюдать невооруженным глазом, в гелях же они обнаруживаются с помощью рентгенографического метода. Отсюда с несомненностью следует, что разграничивать глинистые минералы и тем более идентифицировать их на основании полученной рентгенограммы совершенно невозможно без риска впасть в грубую ошибку, так как каждый глинистый минерал мог изменить свою «решетку» под влиянием самых разнообразных факторов. Помимо этого, чтение рентгенограмм сопряжено с целым рядом затруднений и во многих случаях связано с необходимостью делать дополнительные предположения, что, конечно, всем выводам придает условный характер. При таких исследованиях необходимо чаще вспоминать советы Н. И. Горбунова¹ соблюдать большую осторожность при чтении рентгенограмм и ту совершенно объективную оценку рентгенографического метода, которую дал ему Bragg² в своей обзорной статье о результатах исследования кристаллических белков, а именно: «Весь этот труд исследования белков с помощью рентгеноанализа все еще носит слишком спекулятивный характер. Надо быть готовым без колебаний отбросить любую предложенную модель, как бы привлекательной она не казалась, если дальнейшие наблюдения покажут, что она не имеет значения. Мы похожи на человека, стремящегося вскарабкаться на самую труднодоступную вершину, и мы благодарны за всякую мельчайшую трещину или выступ, которые, как нам кажется, представляют возможную поддержку для руки или ноги».

Таково положение рентгеноанализа при изучении кристаллических белков, структура которых в значительной степени разъяснена работами органиков, и где можно начать исследование с простейшего слагающего кристаллического гликоколя и постепенно, шаг за шагом через ряд

¹ «Рентгенографический и электрографический методы изучения коллоидов». Журн. «Почвоведение», 1946, № 8, стр. 501.

² «Nature» 164, 7 (1949).

полипептидов приближаться к сложной молекуле белка. Следовательно, у нас нет пока оснований говорить об определенных минералах тонкодисперсных фракций глин.

И. Д. Седлецкий, классифицирующий эти минералы, говорит следующее¹: «Однако коллоидно-дисперсные минералы, помимо своей высокой дисперсности, характеризуются наличием еще ряда свойств, которые отсутствуют у минералов эруптивных и метаморфизованных пород. Сюда относится, прежде всего, наличие во многих случаях подвижной кристаллической решетки. По мере увлажнения или в связи с величиной сорбции катионов и их размером кристаллическая решетка минералов раздвигается на вполне определенную величину. Удаление воды и катионов ведет к сжиманию пространственной решетки и возвращению ее в первоначальное состояние. Такими своеобразными свойствами обладают минералы следующих групп: монтмориллонита, бейделлита, нонтронита и др.».

Напрасно, однако, И. Д. Седлецкий полагает, что при новом «удалении воды и катионов» решетка возвращается в первоначальное состояние. Твердо установлено, что процесс оводнения и обезвоживания гелей, а также процессы пермутирования не обратимы. Раз обезвоженный гель при новом оводнении поглощает иное количество воды; кроме того, содержание воды в гелях обуславливается прошлой их историей, а потому один и тот же глинистый минерал в зависимости от своих прошлых «переживаний» покажет различное содержание воды и тех или других катионов, как способных к обмену (пермутуруемых), так и неспособных к нему (непермутуруемых). Следовательно, каждый глинистый минерал в зависимости от своего прошлого будет иметь различные решетки, а поэтому, повторяем, рентгенограмма не может дать оснований для разграничения или идентификации этих минералов, в особенности таких, которые предварительно «для освобождения от карбонатов» были промыты на воронке соляной кислотой². Исследования последнего времени поставили вне сомнений необратимость изменений объема зерен крахмалов при простом оводнении и обезвоживании в пространствах с различной упругостью водяного пара³; тем более надо ожидать необратимых изменений объема и структуры гелей при обработке их химическими реактивами или естественными растворами различных солей. Вполне возможно поэтому, что монтмориллониты, выделенные Ross и Shannon, И. Д. Седлецким, Lapparent и Noll, представляют один и тот же минерал, или, скорее, одну и ту же смесь минералов, но с различным прошлым.

То же самое *mutatis mutandis* можно сказать и относительно монтмориллонитов, выделенных И. Д. Седлецким из различных почв и охарактеризованных следующим образом:

$n(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	монтмориллонит черноземов
$n(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	монтмориллонит каштановых почв
$n(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	монтмориллонит сероземов
$n(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	} монтмориллониты солонцов
$n(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
$n(\text{Na}_2, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 - 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
$n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 - 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	
$n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 - 5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	

¹ Л. с., стр. 17.

² И. Д. Седлецкий. Л. с., стр. 25.

³ N. N. Hellman, T. F. Boescha. E. H. Melvin. Journ. Amer. Chem. Soc. 74, 348 (1952).

Здесь необходимо добавить, что прошлое монтмориллонитов различно не только вследствие неодинаковости условий их переноса и отложения, но и по причине различия в исходных материалах. И. Д. Седлецкий признает влияние условий отложения глин на состав образующих их минералов: «При этом оказалось, что натриевые и кальциевые формы монтмориллонитов приурочены к наиболее щелочным условиям (содовые солонцы). С уменьшением рН и передвижением его в сторону нейтральной среды содержание необменного кальция снижается».

В настоящее время, однако, влияние прошлого на состав глинистых минералов можно определить более полно, чем это сделано И. Д. Седлецким в вышеприведенной довольно туманной и расплывчатой фразе. Условиями переноса и отложения глин определяется содержание в них пермутируемых катионов и лишь в незначительной степени непермутируемых; содержание же последних определяется главным образом составом полевых шпатов, из которых они образовались при выветривании. В связи с такой широкой возможностью колебаний в составе одного и того же глинистого минерала, если таковые, вообще говоря, существуют, его кристаллическая решетка должна подвергаться значительным изменениям, что исключает возможность без больших оговорок пользоваться одной рентгенограммой для установления различия или сходства составляющих глины минералов; сказанное относится и к другим физическим методам исследования глин.

Рентгенограмма в данном случае не является вполне надежным методом и по другим соображениям. И. Д. Седлецкий признает законом положение Согпи, что «гели сначала пребывают в аморфном состоянии, а затем, кристаллизуясь, превращаются в кристаллические образования с вполне определенным составом, который является стехиометрическим, тогда как гели имели неопределенный состав»¹. Это положение представляет скорее факт, впервые установленный П. П. Веймарном для крупнокристаллических веществ. Этот исследователь показал, что кристаллические вещества, в том числе и сернистый барий, при очень быстром осаждении из раствора (действие спиртового раствора серной кислоты на спиртовый раствор хлористого бария) выпадают в виде типичных студней, которые постепенно превращаются в кристаллические вещества; при нагревании этот процесс идет скорее, чем при обыкновенной температуре. При этом предполагается с полным основанием, что процесс окристаллизовывания протекает вследствие постепенного растворения студня и медленного уже выпадения из раствора кристаллического вещества. Естественно, что в условиях среды с незначительной вязкостью и большой подвижностью молекул растворенного вещества процесс кристаллизации протекает до конца.

Как протекает процесс превращения коллоида (геля) в кристаллит, мы не можем сказать на основании результатов исследования глинистых минералов. Однако результаты исследований других коллоидов, главным образом органических, а также веществ в жидком состоянии проливают достаточно яркий свет на ход процесса образования решеток у таких веществ.

Рентгенографическое изучение органических соединений дало результаты большого значения, так как выводы из них можно было сопоставить с теми положениями о строении органической молекулы, которые были сделаны раньше на основании огромного экспериментального материала органической химии; совпадение тех и других выводов служило надежным основанием для признания пригодности нового метода и оценки тех воз-

¹ И. Д. Седлецкий, 1. с., стр. 13. Это не всегда верно даже для крупнокристаллических веществ; пример — водные кристаллы цеолитов.

возможностей, которые он открывал для познания природы таких органических соединений, которые до того не поддавались изучению с помощью обычных методов.

Исследование кристалла алмаза привело к заключению, что в узлах кристаллической сетки расположены атомы углерода, каждый из которых связан с четырьмя другими атомами; пространственное расположение этих атомов таково, что каждый из них находится в центре правильного тетраэдра, а ближайшие к нему четыре атома углерода расположены в вершинах того же тетраэдра. Рентгенограмма дает совершенно ясную картину, позволяющую произвести ряд вычислений на основании измерения расстояний между отдельными пятнышками, правильно расположенными относительно центральной точки — следа первоначального падающего луча; так может быть вычислен объем элементарного полиэдра (в данном случае тетраэдра) или «элементарного тела», а затем и расстояние между центром и вершинами тетраэдра, т. е. расстояние между отдельными атомами углерода; в данном случае оно оказалось равным 1,54 Å. Таким образом, выводы рентгенографического исследования совпадают с представлениями о расположении в пространстве единиц строения углеродного атома, развитыми Вант-Гоффом и давно признанными в органической химии.

Изучение рентгенограммы, полученной при исследовании графита, привело к выводу, что атомы углерода в кристалле графита расположены в плоскостях, находящихся на определенном расстоянии друг от друга; в каждой плоскости углеродные атомы находятся в углах правильных шестиугольников, причем расстояние между ними составляет 1,43 Å. Отдельные плоскости удалены друг от друга на 3,35 Å, т. е. в 2,3 раза больше, чем отдельные углеродные атомы, расположенные в одной плоскости. Плоскости расположены одна относительно другой совершенно симметрично, так что при соединении линиями отдельных углеродных атомов, находящихся в разных плоскостях, получают правильные шестиугольные призмы. Большое расстояние между плоскостями (3,35 Å) говорит за ослабленную связь между углеродными атомами в этом направлении и делает понятным существование совершенной спайности по плоскостям, перпендикулярным к нему.

Описанное строение кристаллической решетки графита вполне гармонирует с нашими представлениями о строении бензола и многоядерных ароматических соединений, а также с фактом образования бензолгексакарбоновой (меллитовой) кислоты при окислении графита азотной кислотой.

Исследование кристаллов органических соединений с одним углеродным атомом в молекуле привело к заключению, вполне гармонирующему с представлениями Вант-Гоффа. Так, в обычной модификации четырехбромистого углерода атом углерода расположен в центре тетраэдра, а четыре атома брома — в вершинах его.

Рентгенографическое исследование кристаллических жирных кислот (лауриновой, стеариновой) привело к выводам относительно расположения атомов углерода в молекуле, гармонирующим с химическими представлениями (зигзагообразное с расстоянием между двумя атомами в 1,54 Å). Кроме того, эти исследования выяснили, что в кристаллах стеариновой кислоты молекулы располагаются рядом карбоксилами в одну сторону и образуют слой; в соседнем слое молекулы кислоты расположены в обратном порядке, так что в каждом слое карбоксилы примыкают к карбоксилам же соседнего слоя, а конечные метилы к метилам соседнего слоя. Вследствие ненасыщенности карбоксильных атомов кислорода два слоя связаны прочно своими карбоксильными концами и образуют двойной слой; двойные же слои своими метильными концами соединены

друг с другом рыхлой связью вследствие насыщенности метильных групп. Это гармонирует со скользкими свойствами кристаллов жирных кислот и объясняет высокие качества жиров как смазочных материалов.

Исследование этим методом клетчатки и ее производных (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза) привело к получению рентгенограмм, указывающих на кристаллическое строение этих веществ. И в этом случае оказалось возможным вычислить размеры «элементарного тела» и определить, правда не совсем точно, его форму. Коллоидные растворы эфиров клетчатки не дают рентгенограммы, что указывает на отсутствие определенных ориентаций молекул. При коагуляции этих растворов не все молекулы успевают расположиться в определенном порядке и выпадают без правильной ориентировки, вследствие чего часть эфиров целлюлозы остается в аморфном состоянии.

Все полученные при этих исследованиях результаты заставляют предполагать наличие в клетчатке длинных цепей из остатков целлюлозы, связанных между собой глюкозидным образом и расположенных винтообразно вокруг прямой линии. Эти длинные цепи соединяются друг с другом за счет остаточных валентностей гидроксильных групп и образуют кристаллиты, или мицеллы. Величину этих мицелл можно определить по ширине рентгеновских пятен и по свойствам коллоидных растворов (вязкости, диффузии), причем различные методы приводят приблизительно к одинаковым числам. Таким образом, было найдено, что кристаллиты, или мицеллы, целлюлозы состоят из 1500—2000 глюкозных остатков, причем отдельная цепь содержит 30—50 глюкозных остатков, а ассоциация 40—60 таких цепей составляет кристаллит, или мицеллу. Отсюда следует, что каждая такая цепь глюкозных остатков представляет молекулу, которая должна сохраняться в растворах клетчатки во всяком случае и при всех реакциях, не сопровождающихся процессами гидролитического расщепления.

Все эти выводы относительно клетчатки были получены при исследовании рентгенограммы, причем к ее расшифровке были привлечены все наши химические знания о превращениях клетчатки и наши представления о строении сложных сахаров (Курт Мейер и Марк). Но и этого оказалось мало; пришлось сделать несколько дополнительных, очень вероятных предположений. Несмотря на все это, вопрос о величине молекулы клетчатки, иными словами, о длине указанной цепи, а также о характере связи остатков глюкозы в этой молекуле остается нерешенным. Курт Мейер и Марк считают эту молекулу состоящей из многих остатков глюкозы, или, правильнее говоря, целлюлозы, а Гесс, много работавший над исследованием клетчатки, принимает, что в швейцеровом реактиве молекула клетчатки отвечает простейшей формуле $C_6H_{10}O_5$. Определение молекулярного веса ацетильных производных клетчатки привело этого исследователя к заключению, что эти соединения отвечают эфирам простейшего ангидрида глюкозы. Курт Мейер полагает, что в растворах Гесса были продукты гидролитического расщепления целлюлозы, но ничем этого не доказывает, и экспериментальные данные Гесса продолжают оставаться непоколебленными.

Относительно характера связи остатков глюкозы в молекуле клетчатки мнения авторитетных ученых в этой области также расходятся. Курт Мейер и Марк считают, что остатки глюкозы в клетчатке связаны глюкозидным образом так, что каждый остаток глюкозы соединен с четвертым атомом углерода ближайшего остатка, т. е. принимают тот же характер связи, как и в целлюлозе, иными словами, они приписывают клетчатке строение полисахарида. Некоторые другие немецкие и французские ученые полагают, что остатки глюкозы в молекуле клетчатки связаны ангидридным образом, причем сама клетчатка представляет продукт полимеризации простейшего ангидрида за счет добавочных валентностей.

Таковы результаты чтения рентгенограммы клетчатки сквозь очки органической химии, очки большой силы и достаточной прозрачности; при этом не следует ни на минуту забывать, что изучавшиеся рентгеноскопически целлюлоза и ее производные представляли вполне индивидуальные соединения исключительной чистоты.

Все это убеждает нас в том, что рентгенограмма, принесшая ряд весьма важных результатов для химии вообще, а для органической в особенности, и открывшая широкие перспективы, не всегда, однако, дает определенный ответ на поставленный вопрос. Если рентгенограммы кристалла поваренной соли и алмаза дают совершенно ясное, никаких споров не вызывающее представление о строении кристаллической решетки, а рентгенограмма графита истолковывается довольно просто и в полном согласии со всеми нашими знаниями о графите, углероде и углеродистых соединениях, то уже рентгенограмма кристалла стеариновой или лауриновой кислоты требует для правильного понимания привлечения существующих в органической химии представлений о пространственном строении и способности к ассоциированию жирных кислот. Иногда рентгенограммы даже кристаллических веществ сравнительно простого состава (пентаэритрит и его эфиры) допускают двоякое толкование; расхождение во взглядах в этом случае имеет большое принципиальное значение, так как принятие одной точки зрения влечет за собой допущение, что атом углерода имеет две пары валентностей различного рода (миссис Лонсдейл). Это допущение появляется на свет после того, как органическая химия неопровержимо доказала, что все четыре валентности углерода в метане равноценны, а затем на этом фундаменте построила все свое величественное здание структурной теории. Все это убеждает нас в том, что чтение рентгенограмм веществ некристаллических, веществ со всеми свойствами коллоидов должно производиться с особой осмотрительностью, причем полученные при чтении выводы должны быть приведены в согласие со всеми наблюдениями, собранными при изучении этих веществ.

Дело осложняется еще больше, если мы примем во внимание, что многие жидкости дают явление интерференции рентгеновских лучей. Ряд исследователей наблюдали это явление при прохождении рентгеновского луча через жидкие кислоты и спирты алифатического ряда; при этом выяснилось, что в жидкостях имеются те же пространственные отношения, которые устанавливаются для молекул в кристаллах, хотя в некоторых случаях (кислоты) наблюдаются заметные отклонения, не получившие еще объяснения. Замечательно, что «решетки» наблюдаются как раз у жидкостей, молекулы которых обнаруживают способность к ассоциации (гидроксилсодержащие органические соединения — спирты, кислоты и т. д.). Нельзя поэтому не согласиться с Брегом, который считает, что явление это объясняется не наличием в жидкости мельчайших кристаллов, а способностью молекул ассоциировать друг с другом, что приводит их к определенной ориентации в жидкости. Эта ориентация мимолетна, но одновременно с распадом одного такого «элементарного тела» возникает другое в силу подвижного равновесия, а потому в жидкости всегда имеется налицо значительное количество молекул, одинаково ориентированных друг относительно друга.

Возвращаясь к ориентации молекул жирных кислот в кристаллах, мы должны будем признать, что для получения типичной рентгенограммы не требуется непременно сетчатое расположение атомов (кристаллическая сетка); для этого необходимо лишь определенное, строго выдержанное расположение молекул друг относительно друга. В самом деле, межмо-

лекулярные связи в кристаллах стеариновой кислоты не представляют, собственно говоря, кристаллической сетки. Такого характера ориентировка молекул должна иметь место у жидких жирных кислот, склонных к ассоциации даже в растворах (в бензоле уксусная, пропионовая и др. показывают удвоенный молекулярный вес).

Есть еще одно весьма замечательное явление: рентгенограмма позволяет отметить положение двойной связи и замещающего радикала, или атома. Следовательно, молекула, как таковая, может в некоторых случаях действовать совершенно определенным образом на рентгеновский луч.

Если мы теперь зададим себе вопрос, возможно ли ожидать получения рентгенограммы при прохождении луча через гуминовые кислоты даже в том случае, если у них нет и признаков образования «элементарных тел», то должны будем дать утвердительный ответ и вот почему. Часть атомов углерода, входящих в состав молекулы гуминовой кислоты, связана между собой так же, как в графите, так как при окислении гуминовой кислоты перманганатом (Бон, Франц Фишер) в водном растворе при комнатной температуре получается бензолгексакарбонная кислота (меллитовая); следовательно, в молекуле гуминовой кислоты уже имеется плоскость, в которой атомы углерода отчасти расположены в углах правильных шестиугольников. А так как эти плоскости связаны между собой фурановыми кольцами, то не исключена возможность параллельного расположения двух или большего числа таких плоскостей в пространстве, что уже приводит к образованию решетки внутри самой молекулы, по своей величине превосходящей двойной слой жирной кислоты. Если же такие молекулы ассоциированы, что имеет место на самом деле, то в этом случае совершенно определенная ориентировка ассоциированных молекул друг относительно друга обязательна, что и создает все необходимое для получения рентгенограммы при полном отсутствии кристаллической решетки в том виде, как мы ее понимаем для поваренной соли, алмаза, графита, четырехбромистого углерода и т. д. Так будет в том случае, если исследователь принял все меры для полного освобождения гуминовой кислоты от кристаллических примесей, чего пока не наблюдалось, а между тем получение коллоидов в чистом виде — дело далеко не простое. Можно ли ожидать получения рентгенограммы при прохождении луча через каменный уголь? Безусловно надо ожидать, так как в каменных углях имеются среди прочих составных частей и зерна графита, количество которых растет по мере приближения угля к антрациту.

Но допустим, что в этих углях, которые подвергались рентгеноскопическому исследованию, графитизированных составных частей нет или они находятся в ничтожном количестве. Зато там имеются в достаточном количестве кристаллические углеводороды с открытой и замкнутой цепью углеродных атомов; есть там и кристаллические кислоты, несомненно есть там и кристаллические фенолы; все это приведет к получению расплывчатой, неясной рентгенограммы, каковые пока и были в руках исследователей углей рентгеноскопическим путем. Вполне понятно поэтому, что занимавшиеся этими исследованиями ученые говорят только о существовании в углях мицелл, не вдаваясь в подробности, какие именно органические соединения принимают участие в построении этих мицелл.

Все такие заключения о структуре ископаемых углей, как правило, являются расплывчатыми, туманными и так плохо обоснованными, что их авторы отказываются от них при первом же прикосновении научной критики; ярким примером может служить дискуссия на эту тему между исследовавшим рентгеноанализом угля D. P. Riley и кристаллографом W. A. Wooster на конференции, посвященной ультратонкой структуре углей и коксов¹. На очень резкую критику интерпретаций рентгенограмм,

¹ *Proced. of Confer. on the Ultrafine Struct. of Coals and Cokes. 1944, p. 254 и 256.*

получаемых при исследовании углей, со стороны W. A. Wooster, D. P. Riley сейчас же ответил полным согласием с мнением критика и признал, что «необходимо соблюдать большую осторожность, чтобы избежать априорных допущений при интерпретировании таких размытых фотографий, потому что несколько различных структурных моделей могут оказаться одинаково вероятными».

Наконец, такого же характера вопрос можно поставить относительно глины и также дать на него утвердительный ответ. При исследовании глины должна была получиться рентгенограмма, указывающая на существование некоторой ориентации молекул, обуславливающей явление интерференции рентгеновских лучей, так как у нас нет никаких оснований утверждать, что глины, являющиеся продуктом разрушения кристаллических минералов, не содержат мельчайших кристаллов этих минералов, избежавших химического изменения и претерпевших лишь дробление за время переноса водным потоком. Пока не исключена такая возможность, пользоваться рентгенограммой для определения отдельных минералов в различных глинах совершенно недопустимо. Тем более недопустимо получить для глины рентгенограмму, сделать химический анализ и на этом основании не только выражать формулой состав «минерала», но и говорить о его происхождении. Монография И. Д. Седлецкого¹ дает достаточно примеров необоснованных, часто совершенно неверных выводов о прошлом его «минералов», а между тем результаты правильно поставленного химического исследования безусловно пролили бы яркий свет на прошлое этих образований.

К этому вопросу мы еще раз вернемся несколько ниже. Теперь же закончим обсуждение вопроса о монтмориллоните повторением давно известного правила, что применение физических методов исследования надо начинать с совершенно чистых индивидуальных соединений и только после этого прилагать их к смесям этих же веществ. Рентгенограмма является могущественным средством для познания природы минералов и чистых химических соединений; она дала уже много и обещает новые успехи; но при всех рентгенографических исследованиях, закончившихся успехом, привлекались и другие методы, как физические, так и химические. Тем более необходимо пользоваться всеми доступными методами при изучении коллоидов, которые продолжают оставаться своеобразными соединениями, показывающими ряд свойств, не укладывающихся в рамки обычных химических представлений. Пока мы называем эти свойства парадоксами (потеря воды набухшим гелем в атмосфере насыщенного пара, явление гистерезиса степени оводнения и обезвоживания коллоидов), но уже близок момент, когда число таких парадоксов сильно увеличится и нам придется искать для них объяснения. И если чтение рентгенограммы таких индивидуальных веществ, как клетчатка и ее эфиры, требует привлечения всех наших знаний, добытых различными методами, и одновременно соблюдения большой осмотрительности, то тем более надо быть осторожным при расшифровке рентгенограмм глины, которые во многих случаях ведут себя как гели и должны иметь структуру, свойственную минеральным гелям (кремневой кислоте) и способную вызвать явление интерференции рентгеновских лучей. На этом вопросе мы остановимся еще раз ниже, при обсуждении свойств гелей.

Состав плагиоклазов меняется в довольно широких пределах в зависимости от преобладания в них альбитовой или анортитовой молекулы. В первом случае плагиоклаз является главным образом натровым соединением и почти не содержит кальция; в соответствии с этим продукты разрушения такого плагиоклаза содержат лишь натрий, способный заме-

¹ Работа И. Д. Седлецкого подверглась довольно суровой критике со стороны минералогов (Роде и др.).

щаться на кальций. Во втором случае, т. е. при преобладании анортитовой молекулы ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) плагиоклаз представляет кальциевое образование, в соответствии с чем продукты его выветривания содержат главным образом кальций, способный замещаться на натрий. Отсюда надо сделать вывод, что в состав приносившихся в водные бассейны глин должны были входить цеолитоиды с различным содержанием натрия и кальция, способных к реакциям обмена пермутитового характера, если только перенос совершался с помощью ветра или потока, вода которого не содержала в растворенном виде тех или других солей (дождевая). Поэтому в образовании осадочных пород совершенно случайно могли принимать участие цеолитоиды то с одним соотношением пермутируемых натрия и кальция, то с другим.

Так оно и происходило в действительности, доказательством чему служат глинистые породы, отлагавшиеся в пресных застойных водах, не содержавших в растворенном виде солей. В таких глинистых породах, как будет видно ниже, соотношение между пермутируемыми натрием и кальцием носит случайный характер и колеблется в широких пределах, что и понятно. Попадавшие в застойные воды глинистые частицы не могли вступать в реакции обмена и потому сохраняли тот случайный состав, который они получали при выветривании плагиоклазов с преобладанием альбитовой или анортитовой молекулы.

Если же смесь цеолитоидов попадала в пресноводный бассейн с жесткой водой или же в соленоводный бассейн, то в каждом из них независимо от первоначального состава благодаря реакциям обмена устанавливалось такое соотношение между пермутируемым натрием и кальцием, а также между кальцием и магнием, которое определялось концентрацией соответствующих солей в воде бассейна.

В морской воде цеолитоид, содержавший один лишь натрий, способный пермутироваться, обменивал часть его на кальций соответственно концентрации сульфата кальция в этой воде; цеолитоид же, содержавший один лишь кальций, способный к пермутитовой реакции, обменивал часть этого кальция на натрий соответственно содержанию в воде бассейна поваренной соли; цеолитоиды промежуточного состава, содержавшие и натрий, и кальций, способные к реакциям обмена, также реагировали с солями морской воды, причем в них устанавливалось то же соотношение между пермутируемыми натрием и кальцием, что и в предыдущих двух случаях. Таким образом, в конце концов в каждом цеолитоиде, попавшем в морскую воду, независимо от его состава устанавливалось такое соотношение между пермутируемыми катионами, которое всецело определялось концентрацией солей в воде, т. е. характерное для воды данного бассейна.

В пресноводных бассейнах с жесткой водой, содержащей мало щелочных солей и богатой солями кальция (сульфат и бикарбонат) и магния, цеолитоиды обменивали свой натрий на кальций. В результате этих реакций в глинах устанавливалось такое соотношение между способными к обмену катионами, которое определялось концентрациями в воде солей щелочных и щелочноземельных металлов; в таких глинах пермутируемые щелочноземельные металлы преобладали над щелочными металлами; отношение между ними было характерным для того бассейна, в котором они отлагались.

Такие же отношения между пермутируемыми катионами устанавливались и в тех случаях, когда перенос глинистых частиц от места, где они

образовались при выветривании плагиоклазов, до места их отложения совершался потоком, вода которого содержала в растворе те или иные соли. В этом случае цеолитоиды реагировали с солями воды переносимого потока, и в них устанавливалось между обмениваемыми катионами соотношение, определявшееся концентрацией солей в воде потока. Но как только глинистые частицы попадали в бассейн, вода которого содержала в растворе другие соли или те же соли, но в другом отношении, цеолитоиды снова вступали в реакции обмена пермутитового характера и в них между пермутируемыми катионами устанавливалось соотношение, характерное для бассейна, по своей величине равное тем, которые приобретали цеолитоиды, не подвергавшиеся изменениям во время переноса.

Однако между цеолитоидами, подвергавшимися изменениям во время переноса потоком и транспортировавшимися мягкими водами, должна наблюдаться известная разница; общая обменная способность первых цеолитоидов заметно снижена, так как каждое пермутирование естественных цеолитов, глауконитов и искусственных цеолитов снижает эту их способность и при нескольких повторениях приводит почти к нулю. Такое явление особенно ярко проявляется в глауконитовых фильтрах, служащих в котельных для смягчения естественных жестких вод; каждая регенерация загруженного в фильтр глауконита снижает его обменную способность и сводит ее, наконец, к столь малой величине, что дальнейшая эксплуатация фильтра становится невозможной и глауконитовый песок приходится заменять новым. Наши исследования глинистых пород показали, что такое снижение величины общей обменной способности при повторных пермутированиях глинистых пород носит общий характер.

Мы видим, что глинистые породы должны носить на себе отпечаток тех условий, в которых они отлагались и которые достаточно ясно должны определяться соотношениями между пермутируемыми катионами, входящими в состав глинистых пород. Эти же условия давно начала разгадывать геология и достигла в этом деле огромных успехов. Для определения этих условий геология пользуется петрографическими признаками осадочных пород (петрография и литология) и погребенной в них фауны и отпечатками растений (палеонтология, палеоботаника). На основании этих исследований геологи дают третью классификацию осадочных пород, на которой необходимо остановиться довольно подробно.

По условиям отложения или по «обстановкам» осадочные породы делят на водные и континентальные. Водные в свою очередь делятся на морские и пресноводные.

Морские подразделяются на протогенные, образовавшиеся за счет находящихся в воде материалов (растворенных солей и минеральных скелетов организмов), и дейтерогенные, называемые иначе кластическими и образованные принесенными с континентов продуктами разрушения изверженных или более древних осадочных пород. Эти продукты поступают в морские бассейны: 1) при разрушении берегов прибоем волн, 2) путем приноса водными потоками и 3) доставкой с помощью воздушных течений (космическая пыль, вулканический пепел, подымавшаяся ветром континентальная пыль).

При разрушении берегов ударами морских волн могли попадать в море либо обломки изверженных пород, отрывавшиеся от скалистых берегов, либо относительно мелкие зерна рыхлых осадочных пород, нередко образующих морские берега.

В первом случае в прибрежной части моря образовались отложения гальки и гравия, часто смешанные с крупными песками; эти образования

не могут привлекать нашего внимания, так как вследствие отсутствия способности к реакциям обмена пермутитового характера они ничего не скажут химиком об условиях своего образования.

Во втором случае образовались продукты химического разрушения осадочных пород; более крупные из этих продуктов отлагались у побережья в виде песка, другие же, более мелкие частицы относились во взвешенном состоянии в море, где и отлагались на больших или меньших глубинах в зависимости от размеров зерна; в этом случае образовались глинистые осадочные породы, которые представляют большой интерес. Так как способность к реакциям обмена катионами у них выражена довольно ясно, то их исследование может дать вполне определенные указания на условия отложения. Этим, однако, не исчерпывается интерес изучения таких образований. Получившиеся при размыве рыхлых пород берега глинистые частицы претерпевали вторичные химические изменения при действии растворенных в морской воде солей; детальное исследование таких образований как прежних геологических периодов, так и современных должно дать характеристику, которая позволит распознавать эти породы и отличать их от других. Особенное значение при этом будут иметь параллельные исследования современных осадочных пород, слагающих морской берег, и илов, отложившихся в море вне зоны влияния впадающих рек. Этим путем возможно прийти к решению вопроса о первичности или вторичности происхождения осадочных пород.

Твенхофел¹ на основании расчетов Кларка о соотношении между осадочными породами на поверхности земли (75%) и изверженными (25%) делает предположение, что «по крайней мере с начала палеозоя осадки в значительной и может быть в большей части происходили из ранее существовавших осадков или, как выражается Баррели: «больше половины, может быть четыре пятых эрозии изверженных пород закончилось перед началом палеозоя». Насколько такое представление отвечает действительности, покажут результаты исследования осадочных пород различных геологических периодов, пока же изучение пермских глинистых образований скорее приводит к прямо противоположному заключению; для окончательного выяснения вопроса исследование осадочных пород, слагающих берега морей, и образующихся из них илов будет иметь большое значение.

При доставке в море обломочного материала с континента водными потоками происходила значительная сортировка по крупности зерна; наиболее крупные зерна (гравий, песок) отлагались у берега, иногда даже в устье реки, мелкие же пелитовые частицы относились в море на большее или меньшее расстояние, в зависимости от 1) их размеров, 2) способности свертываться под влиянием растворенных в воде солей и 3) скорости движения водного потока, впадавшего в море. Коагулирующее действие растворенных солей менялось мало, способность к коагуляции пелитовых частиц также можно рассматривать как довольно постоянную величину, но скорость движения воды потока и связанная с ней зернистость приносимого к определенной точке моря обломочного материала менялись в довольно широких пределах. Эти перемены определили своеобразный характер дельтовых отложений.

При малой скорости воды потока галька и крупный песок отлагались у самого берега моря, а иногда и в устье реки; за ними следовали мелкий песок и, наконец, пелиты. Наибольшее количество материала отлагалось по обеим сторонам стока в некотором расстоянии от его стержня, что приводило к образованию известного характерного для дельты конуса выноса с руслом реки посередине. Когда же скорость потока сильно возрастала (половодье, периоды сильных дождей), кластический материал

¹ L. c., стр. 15.

уносился дальше, и там, где раньше отлагались пелиты, накаплился песок. При периодической повторяемости уменьшения и увеличения скорости потока происходили периодические смены осадков.

Смена осадков сопровождалась и переменной «обстановки». При бурном течении в море вливалось много пресной воды, которая вследствие более низкого удельного веса двигалась, медленно разливаясь по сторонам, по поверхности моря довольно значительным слоем, чем создавались условия для жизни пресноводных животных; в придонных же частях в некотором расстоянии от берега оставалась морская вода без заметных изменений и жизнь типичной морской фауны ничем не нарушалась, вблизи же берега морская вода в сильной степени опреснялась, что вызывало гибель значительного количества представителей морской фауны. Когда же скорость потока падала и количество вливавшейся воды сильно уменьшалось, морская вода нормального состава подходила близко к берегу и создавались условия, делавшие невозможным существование пресноводной фауны и вызывавшие ее массовую гибель. Это обстоятельство, так сказать, насильственной гибели то морской, то пресноводной фауны создает известные затруднения для палеонтологов при определении условий образования осадочных пород дельтового характера.

На сложность обстановки у мест впадения рек в море указывает К. Динер¹: «Особенно заметна разница в содержании соли около устьев больших рек. Тут при известных обстоятельствах могут быть одновременно подходящие условия для развития нормальной морской фауны (внизу), для развития солоноватоводной фауны (в средних слоях воды) и для жизни пресноводной фауны (наверху). На дне моря в ископаемом виде элементы этих трех различных фаун будут встречены в одном и том же осадке. Примером такого совместного нахождения остатков морских и пресноводных животных служат выемки кирпичной глины в Гарнале в том месте, где в конце миоценового времени в Сарматское море впадала большая река».

Периодические перемены скоростей потоков вызывали изменения условий формирования осадков; глинистые частицы, отложившиеся в пресной воде, попадали в морскую воду и, наоборот, морские отложения периодически заливались пресной водой; это не могло не отразиться на соотношениях содержания способных к обмену металлов в глинистых осадочных породах; но самым важным в этом случае является изменение величины общей обменной способности дельтовых отложений вследствие повторявшихся воздействий то морской, то пресной воды, причем это изменение в разных частях дельты будет иметь различную величину, которая должна показать определенный ход по простиранию.

Описанная сложность условий образования дельты вызывает своеобразность слагающих ее напластований, что хорошо демонстрируется результатами бурения субаэральной равнины дельты р. Миссисипи в 4572 м от реки. Твенхофел² дает следующий разрез этой скважины:

Мягкий темный ил, много пресноводных и морских раковин	3,0 м мощн.
Тонкозернистая синяя глина пресноводного происхождения	4,2 " "
Грубозернистый серый песок пресноводного происхождения	4,8 " "
Смесь песка и глины, вероятно, пресноводного происхождения	3,0 " "
Синяя глина, содержит морские раковины	4,2 " "
Пески, содержащие щепки дерева и морские раковины	2,7 " "
Синяя глина с морскими раковинами	2,1 " "
Песок и синяя глина с морскими раковинами	3,3 " "
Синяя глина	2,7 " "

¹ «Основы биостратиграфии». Русский перевод, 1934, стр. 24.

² Л. с., стр. 742.

Легко видеть, что разгадать условия образования таких осадков на основании петрографических и фаунистических признаков достаточно трудно. Это особенно относится к самому верхнему слою — темному илу с пресноводными и морскими раковинами. Если палеонтологи во многих случаях приходят к выводу о морском или пресноводном происхождении осадочной породы только после всестороннего изучения всего комплекса найденной в ней фауны, то в этом случае при наличии морской и пресноводной фауны определение условий образования породы на основании фаунистических признаков становится невозможным. А между тем именно фаунистические признаки представляются наиболее надежными при изучении пелитовых пород, так как другие их характеристики не обладают необходимой яркостью, а потому и не могут служить основанием для безошибочных выводов. На необходимость соблюдать большую осторожность в таких случаях указывает Твенхофел: «...при определении образования осадка в дельтовой обстановке нельзя полагаться ни на один изолированный признак, так как каждый из них мог развиться в любой другой обстановке или даже в нескольких. Существенно важна совокупность признаков в соединении с соотношением элементов отложения друг к другу и к отложениям прилегающих обстановок. Многие морские отложения могут обладать всеми признаками, наблюдающимися в осадках придонных, передних и верхних подводных пластов. Морские отложения могут обладать подобной же диагональной слоистостью, содержать те же ископаемые и иметь тот же минералогический и химический состав». В подобных случаях применение всякого нового метода, могущего содействовать разгадке условий образования таких пород, представляется чрезвычайно желательным; химический метод исследования глинистых пород должен дать совершенно определенные указания, отлагались ли они в дельтовой обстановке или нет.

Как упоминалось выше, и цеолиты, и пермутит, и глауконит, а стало быть, и входящие в состав глин цеолитоиды при повторных пермутированиях снижают свою способность к обменным реакциям. Как раз в условиях образования дельты при периодических увеличениях и уменьшениях приноса воды и скорости потока глинистые породы подвергаются многократному пермутированию; пресноводная порода при соприкосновении с морской водой меняет свой способный к обмену кальций на натрий, который при увеличении приноса рекой пресной воды снова обменивается на кальций и т. д. В результате таких повторных пермутирований глинистые породы в области дельты должны обладать очень низкой общей способностью к реакциям обмена. Так как дельтовые образования (придонные и передние пласты) на некотором расстоянии переходят в настоящие морские отложения, то определение обменных способностей таких образований через известные промежутки должно привести к решению вопроса; если в предполагаемой дельтовой породе общая обменная способность окажется значительно ниже, чем на ее морском продолжении, то этим будут устранены все сомнения.

В силу сказанного исследование химическим методом современных дельт представляет исключительный интерес; при этом сравнительное изучение дельтовых образований рек, впадающих в сильно опресненные моря (Западная Двина, Нева), слабо опресненные (Днепр, Южный Буг, Дон, Волга) и в моря нормальной солености (Амур), должно принести результаты большого научного значения; прежде всего такое исследование позволило бы разрешить ряд спорных вопросов, в числе которых стоит и вопрос о происхождении красноцветных (пестроцветных) толщ.

¹ Л. с., стр. 254.

Красноцветные толщи широко распространены и порою достигают большой мощности. Твенхофел¹ так описывает эти образования: «Красноцветная толща состоит большей частью из песчаников и из илистых сланцеватых и песчаных глин; среди них находятся также и пласты гипса, известняков и доломитов, которые, принимая во внимание окружающие породы, замечательны по своей чистоте и белизне... Окаменелости в красноцветной толще редки, и морские формы обыкновенно отсутствуют, но в некоторых красных пластах встречаются». Более подробно характеризует эти породы Л. В. Пустовалов²: «Ископаемые пестрые алевролиты представляют собой довольно характерные минеральные образования. Они очень напоминают плотные, затвердевшие глины, вследствие чего нередко описываются, как таковые».

«Излом их матовый, землистый, при ярком солнечном освещении слабо мерцающий; породы не обладают ни пластичностью, ни грубостью (на ощупь) песчаника».

«Окраска может быть весьма разнообразной, чаще всего встречаются кирпично-красные и темно-бурые разности, чередующиеся в естественных обнажениях с более светлыми зеленоватыми прослоями петрографически сходных пород, что придает всей толще пестрый вид; отсюда произошло название широко распространенных пестроцветных и красноцветных толщ. Известны также серые, иногда почти черные, желтоватые и другие разности. Иногда в одном образце может наблюдаться пятнистая окраска...».

«Мелкая слоистость, часто обнаруживаемая, однако, лишь при внимательном рассмотрении, является характерной для многих из пестрых алевролитов; она может быть горизонтальной и тогда порода приобретает листоватый вид; в других случаях она является косой, причем миниатюрные слои срезают друг друга на весьма коротком расстоянии...»².

«В осадочных толщах пестрые алевролиты, как уже отмечалось, ассоциируют с пестрыми же пелитолитами (глинами) и слагают вместе с ними огромные толщи с геологической мощностью в несколько тысяч метров; на разных уровнях среди них обычно залегают линзовидные и рукавообразные скопления то более, то менее грубых псаммитолитов и конгломератов, притом не местного, а дальнего происхождения...».

Относительно условий образования красноцветных толщ в настоящее время у геологов нет определенного, прочно установившегося взгляда; большинство относит их к образованиям континентальным, отдельные же представители геологических наук считают их дельтовыми отложениями. В пользу этого последнего взгляда говорят «линзовидные и рукавообразные скопления то более, то менее грубых псаммитолитов и конгломератов», но так как «окаменелости в красноцветной толще редки, и морские формы обыкновенно отсутствуют», то едва ли геологи в скором времени придут к согласному решению этого вопроса. Л. В. Пустовалов² относит пестроцветные толщи к дельтовым образованиям и добавляет, что «совершенно аналогичного мнения придерживается У. Х. Твенхофел (1932), который указывает, что его наблюдения «убеждают (его) в том, что большая часть красных пластов, им исследованных (Канзас, Оклахома, Монтана, Вайоминг), была отложена на дельтовых равнинах и в затопляемых равнинных областях»; тут же он совершенно справедливо указывает, что традиция, согласно которой красный и пестрый цвет осадков будто бы указывает на пустынные условия, не опирается на действительные факты».

¹ Л. с., гл. II, стр. 159.

² Л. с., гл. II, стр. 160 и 161.

Однако сам же Л. В. Пустовалов через несколько страниц (стр. 166) делает существенную оговорку, показывая этим, что и он еще не пришел к определенному решению: «Из всего предыдущего изложения вовсе не следует делать вывод, что вообще все без исключения пестроцветные и красноцветные отложения представляют собой древние дельтовые осадки¹; но в тех случаях, когда они тесно примыкают к нормальным морским породам того же стратиграфического положения, когда они переслаиваются с ними и вдаются в них языками, когда «сзади» них располагаются древние горные цепи, когда в них встречаются «случайные» находки морской фауны или даже целые прослойки таковой, когда они представляют собой «поля смерти», смешанные с растительными остатками, когда их мощность резко превышает мощность соседних морских отложений того же возраста, когда, наконец, они слагаются полимиктовыми кластическими породами, обломки которых пришли издалека, — тогда вероятность их дельтового образования становится очевидной».

«Так как всем этим требованиям удовлетворяет большинство наиболее выдающихся и наиболее мощных пестроцветных толщ, начиная от палеозоя до третичных отложений включительно, то естественно, что общий взгляд на пестроцветные толщи как на ископаемые дельты значительно ближе¹ соответствует действительности, нежели мало обоснованная трактовка их как континентальных, а тем более пустынных образований. Этим вовсе не устраняется необходимость самого тщательного изучения отдельных пестроцветных свит, среди которых может обнаружиться большое генетическое разнообразие»¹.

Двумя подчеркнутыми мною оговорками и словами «вероятность» и «значительно ближе» Л. В. Пустовалов стер границу между своей точкой зрения и взглядами сторонников континентального происхождения красноцветных толщ, признав тем самым, что вопрос этот не может быть решен окончательно в настоящее время; отсюда и признание необходимости дальнейших исследований пестроцветных толщ; но одно признание необходимости дальнейших исследований без точных указаний направления и методов работ в наше время никого удовлетворить не может. В свою очередь, сторонники континентального происхождения пестроцветных толщ часто повторяемыми в их трактатах словами «вероятно», «по-видимому», «быть может» также сглаживают разницу во взглядах на данный вопрос и откладывают окончательное решение его до новых исследований, не указывая при этом, в чем же должны заключаться последние.

Сказанное выше дает право химику предложить свой путь для исследования пестроцветных толщ. Принцип такого пути кратко изложен выше; необходимо параллельно исследовать современные дельтовые образования на их способность к реакциям обмена пермутитового характера и различные виды красноцветных алевролитов и пелитолитов. Два алевролита из пермских отложений (пестроцветная свита P₂²) Печорского района (Югид) при химическом исследовании дали совершенно определенное указание на их дельтовое происхождение, о чем подробно будет сказано в главе V. Геологи Ухты относят эти породы к пресноводно-континентальным образованиям. Результаты исследования двух пород, конечно, недостаточно для решения вопроса о происхождении пестроцветных толщ, но их вполне достаточно для обоснования необходимости новых исследований в указываемом химией направлении.

Столь же старым является и вопрос о происхождении лёсса, «так как его рассматривали то как ил, отлагаемый разливом рек, то как осадок, об-

¹ Разрядка моя.— Г. С.

разовавшийся при участии дождевых струй, и даже как ледниковое отложение, пока Рихтгофен не указал на его истинную природу»¹, т. е. как на эоловое образование. По мнению Э. Ог, с этим мнением согласно «большинство современных ученых»².

Твенхофел более осторожно подходит к вопросу об условиях образования лёсса, как это видно из следующих выдержек из его книги:

«Эоловые глины и силты имеют, в сущности, универсальное распространение, как малые составные части почти всех, если не всех осадков. В некоторых случаях они составляют главную часть осадков».

«Лёсс обычно рассматривается как эоловое отложение, но он принимается и за морское образование; очень похожий материал получается при отложении из воды»³.

«Существует много весьма разнообразных взглядов относительно происхождения лёсса. Не всеми принимается, что он произошел эоловым путем — мнение, которое основано на топографическом положении многих залежей лёсса, на том факте, что содержащиеся в нем окаменелости большей частью наземного происхождения и что остатки животных, живущих в воде, редки или отсутствуют; что, в общем, отсутствует или редко наблюдается слоистость»⁴.

Более решительно в пользу теории эолового происхождения лёсса высказывается Л. В. Пустовалов.

«В настоящее время большинство исследователей рассматривает лёсс как эоловое образование, как результат осаждения атмосферной пыли, принесенной ветрами более или менее издалека. Очевидно, что часть лёсса могла накопиться в пресноводных водоемах, о чем свидетельствуют находки, хотя и редкие, пресноводных организмов».

«Замечено, что лёссовые отложения тяготеют к областям распространения ледниковых и пустынных отложений; эта связь объясняется тем, что перевеваемый ветром ледниковый и пустынный обломочный материал, занимающий обычно значительные территории, служит источником атмосферной пыли».

В этих цитатах «большинство современных ученых» заменяют обычные слова «по-видимому», «вероятно». Никто не говорит, какое «большинство» и каких ученых, как велик их авторитет, хотя ни большинство, ни авторитет не должны играть роли при решении вопросов естествознания. Но если даже отказаться от этого «предрассудка» и навести хотя бы беглые справки, то окажется, что и видные представители геологических наук не разделяют приведенных воззрений «большинства ученых».

А. П. Павлов в своих дополнениях к «Геологии» Э. Ог говорит: «Предложенная Рихтгофеном теория происхождения лёсса из приносимой ветром минеральной пыли, фиксируемой растительным покровом, исключала эту породу из числа осадочных водных, делала ее примером грубоаэральных (податмосферных) отложений и приписывала ей эоловое — ветровое — происхождение. Загадка лёсса таким образом сразу разрешалась. В настоящее время известны и другие примеры отложений, образующихся на суше, хотя и при участии воды, но временном, прерывающемся большими промежутками. Эти отложения тоже следует относить к субаэральным, и некоторые из них обнаруживают все характерные признаки лёсса, но в их образовании ветер не играл исключительной и даже преобладающей роли. Один из этих генетических типов был указан на стр. 353 (делювий), другой будет описан ниже, в конце следующей главы»⁵.

¹ Э. Ог. Геология, стр. 355.

² Э. Ог. Геология, стр. 355.

³ Л. с., стр. 250.

⁴ Л. с., стр. 251.

⁵ Л. с., стр. 357 и 384.

В конце XXV главы А. П. Павлов разбирает более подробно вопрос об условиях образования лёссовых отложений и говорит, что даже те из них, которые изучались Рихтгофеном (китайские), не могут быть отнесены к чистым эоловым образованиям, так как на основании наблюдений Уиллиса надо признать, что в их отложении принимала участие вода, о чем говорят «переходы типичного лёсса в толщи с прослоями гравия».

«Многие русские геологи и почвоведы продолжают развивать эоловую теорию происхождения лёсса, признавая, однако, существование и иных типов этой породы (делювиальный и пролювиальный лёсс). Таким образом, генезис этой замечательной породы еще не может считаться вполне выясненным¹. В разных областях и даже в одной области в разные эпохи он может быть различным. Приходится допустить, что природа может различными путями достигать одинаковых результатов». С последним выводом А. П. Павлова химик не может согласиться; различные пути в природе, если под «путями» понимать условия образования, столь различные, как перенос ветром и водой, могут привести только к различным продуктам. Геология не может установить отличия разных генетических видов лёсса ни на основании минералогических и петрографических признаков, ни на основании фаунистических, так как лёссы относятся в подавляющем большинстве к немым породам. Из приведенных мнений ясно только одно: вопрос о происхождении лёсса, или, вернее, лёссов, остается открытым, и здесь необходимы новые исследования. В этом нас окончательно убеждает недавно появившаяся статья А. Н. Соколовского², который вновь пересматривает вопрос о происхождении лёсса и останавливается очень подробно на решении задачи: «при каких же условиях и где на земной поверхности возможно образование материала с такими парадоксальными свойствами, как совмещение карбонатности и ненасыщенности по отношению к кальцию».

Химия может установить отличительные признаки пород эолового и водного происхождения; точно так же химия может доказать, что ничего парадоксального в совмещении карбонатности и ненасыщенности по отношению к кальцию нет, о чем подробно будет сказано в главе IV. Поэтому дальнейшие исследования лёссовых отложений должны сопровождаться применением предлагаемого в этой монографии метода.

К числу немых пород относится продуктивная толща Апшеронского полуострова, а потому ее происхождение и условия отложения являются до настоящего времени предметом оживленного спора; ниже мы увидим, что интересная работа В. Л. Батурина не принесла полного решения этого вопроса, а потому и здесь химический метод исследования много даст для решения этой задачи, имеющей большое чисто практическое значение.

Но не только немые породы представляют большие затруднения при решении вопросов генезиса. Палеонтолог в подавляющем большинстве случаев, можно сказать почти всегда, безошибочно определит, относится ли ископаемая фауна к пресноводным, морским или наземным обитателям; однако и здесь бывают исключения. Но даже признавая полную непогрешимость палеонтологов, мы должны констатировать, что в тех случаях, когда порода содержит морскую и пресноводную фауну, геология бессильна решить вопрос об условиях отложения этого образования. А такие случаи встречаются не так уж редко; известны также глинистые осадочные породы, в которых через один сантиметр в направлении, перпендикулярном к плоскости напластования, морская фауна меняется на

¹ Разрядка моя. — Г. С.

² «Почвоведение», 1943, вып. 9—10, стр. 17.

пресноводную. В этом отношении много трудностей встречает геология при изучении отложений лагунных, эстуариевых и прибрежно-морских озер.

По берегам морей часто образуются озера вследствие отшнуровывания морского залива, благодаря образованию бара или мола (пересыпи); в тех случаях, когда принос впадающими реками пресной воды бывает достаточно большой, отделившийся участок моря постепенно превращается в пресноводное озеро; значительный принос впадающими потоками кластического материала в конце концов превратит озеро в прибрежное болото или даже совсем засыплет его.

Относительно осадков таких озер Твенхофел¹ говорит следующее: «Отложения приморских озер покоятся на осадках мелкого моря, которые могут постепенно переходить через отложения солоноватых вод в пресноводные отложения. Пресноводные отложения могут содержать морские раковины², занесенные случайными вторжениями морской воды во время бурь или затащенные птицами и другими летающими животными. В результате постепенного изменения морской воды в пресную может произойти приспособление некоторых морских животных к жизни в пресной воде. Трудность истолкования этих случаев очевидна».

К этим словам Твенхофела необходимо добавить, что в процессе превращения в таких озерах соленой морской воды в пресную часть морских организмов может приспособиться к жизни в пресной воде, но много и погибнет, что повлечет за собой накопление морской фауны в пресноводном осадке.

В лагунах в зависимости от количества притекающей пресной воды соленость может меняться довольно капризно: в одних участках вода окажется пресной, в других соленой. В связи с этим «на некоторых площадях дно может быть густо заселено морскими формами, а на других пресноводными. В некоторых местах морская фауна может обитать у дна, замедляясь в верхних слоях пресноводной фауной»³.

При таком пестром населении лагун образующиеся в них осадочные породы неизбежно должны содержать и морскую и пресноводную фауну; следовательно, осадки лагунного типа должны представлять для геолога большие трудности при определении условий их образования.

Не меньшие затруднения приходится встречать геологу при изучении отложений эстуариевого типа, «так как организмы в различных частях эстуариев могут сильно отличаться друг от друга. Выше влияния морской воды они могут быть пресноводными организмами; по направлению к морю они могут быть приспособлены к нормальной морской воде. Поэтому должно более или менее происходить перемешивание морских и пресноводных организмов»⁴, что не могло не отразиться на характере фауны, похороненной в осадочных породах эстуариев. Э. Ог говорит, что лагунно-озерные отложения часто трудно отличить «от формаций эстуариев, потому что как там, так и тут преобладают глинистые песчаные осадки, а представители фауны относятся к видам, которые могут переносить большие колебания в степени солености среды»⁵. «Наряду с этими широкосоляными видами (*espèces euryhalines*) здесь встречаются также и чисто морские и речные виды, и особенно много таких, которые приспособлены к солоноватой среде. К сожалению, зависимость фауны от солености современных лагун и эстуариев

¹ Ibid., стр. 724.

² Разрядка моя. — Г. С.

³ Твенхофел. Ibid., стр. 724.

⁴ Твенхофел. Ibid., стр. 752.

⁵ Э. Ог. Ibid., стр. 128.

еще плохо изучена¹, так что геолог, изучающий отложения с солоноватоводной фауной, почти всегда должен основываться на собственных исследованиях»².

Химический метод исследования эстуариевых образований должен дать вполне определенные результаты, которые не будут вызывать споров при их истолковании. В отличие от дельт в эстуариях смена пресной воды на морскую и обратно благодаря приливам и отливам происходит на громадном расстоянии, и потому ход изменения величины общей обменной способности в этих отложениях должен существенным образом отличаться от такового дельтовых образований.

Легко видеть, что химический метод исследования осадочных пород, позволяющий определить степень солености воды, в которой отлагалась та или иная глинистая порода, окажет геологам особенно большие услуги при изучении образований лагунно-озерного и эстуариевого типа, которые, по их мнению, должны находиться среди осадков прежних геологических периодов. Твенхофел³ говорит, что «присутствие в геологическом разрезе эстуариевых отложений можно считать достоверным. Грабау высказал мнение, что черные граптолитовые сланцевые глины типа Утики были отложены в условиях эстуария, и автор более или менее с ним согласен. На основании этого можно заключить, что граптолиты находятся в этих сланцеватых глинах не потому, что они жили в водах, в которых они отложены, а, наоборот, потому что они в них умерли, и притом при условиях, благоприятствующих быстрому погребению и последующему сохранению».

Приведенная цитата из труда Твенхофела со всей убедительностью показывает, что вопрос об условиях образования граптолитовых сланцеватых глин еще далек от научного разрешения и что только применение в этом случае химического метода может дать неоспоримое решение. Мы видим, таким образом, что во многих случаях геологи неизбежно и немедленно должны при своих исследованиях начать пользоваться химическими методами определения условий образования осадочных пород. Если же принять во внимание часто встречаемые в руководствах по геологии оговорки, что «следует различать, жили ли организмы, остатки которых обнаруживаются, на тех местах, где эти остатки найдены, или же эти остатки были перенесены из другой обстановки», то надо прийти к выводу, что химический метод должен сделаться постоянным участником всех геологических исследований, направленных к выяснению условий образования осадочных пород глинистого характера.

В третьей и следующих главах будет приведен материал, иллюстрирующий это положение; там же будет показано со всей убедительностью, что глинистые осадочные породы до настоящего времени сохраняют на себе химические отпечатки тех условий, в которых они отлагались; без этого химические методы не имели бы никакого смысла. Наконец, в последней главе будут даны доказательства, что глинистые осадочные породы сохраняют до настоящего времени самую подробную запись своей истории.

¹ Разрядка моя. — Г. С.

² Э. Ог. Ibid., стр. 751.

³ Твенхофел. Ibid., стр. 752.

Глава II

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Различные соединения и даже смеси соединений химии обычно характеризуют составом и физическими свойствами; такие характеристики возможны и ценны только в том случае, если соединения обладают постоянным составом и, следовательно, постоянными свойствами; смеси таких соединений также могут быть достаточно точно охарактеризованы рядом физических свойств. Положение химика становится очень трудным, если ему приходится давать характеристику соединениям, меняющим свой состав, а следовательно, и свойства в зависимости от окружающих условий. К соединениям первого рода относятся все кристаллоиды, к соединениям второго рода — коллоиды. Те же соединения, с которыми нам придется иметь дело в дальнейшем изложении, т. е. глинистые осадочные породы, обычно представляют пеструю смесь различных коллоидов с кристаллоидами; точная и исчерпывающая химическая характеристика таких смесей представляется делом достаточно трудным, и потому предварительное детальное рассмотрение свойств коллоидов безусловно необходимо.

Многие химические соединения содержат в своем составе воду, которую постепенно теряют при хранении на воздухе (выветривание) или при нагревании до температур, лежащих несколько выше 100° , до постоянного веса: кристаллоиды, если они химически чисты, всегда содержат строго определенные количества воды, выражаемые стехиометрическими отношениями; при удалении воды из кристалла путем выветривания или же высушиванием происходит разрушение его кристаллической сетки. Коллоиды содержат воду в меняющихся количествах, не выражаемых стехиометрическими отношениями и определяемых 1) способом получения коллоида, 2) его историей и 3) окружающими условиями (температура и, главным образом, упругость водяного пара в окружающем пространстве). Здесь мы имеем в виду твердые коллоиды, именуемые обычно гелями; в дальнейшем речь будет идти только о них. Цеолиты в этом отношении занимают промежуточное положение между кристаллоидами и коллоидами; содержание воды в них также меняется в зависимости от упругости пара в окружающем пространстве; при этом кристаллическая сетка цеолита иногда разрушается, а иногда меняет систему.

По мере потери воды цеолит в последнем случае уменьшается в объеме, а при новом оводнении опять увеличивается, пока не достигнет прежних объема и содержания воды. Исследования G. Tammann показали, что обезвоживание цеолитов протекает непрерывно и обратимо; иными словами, упругость пара цеолитов при постоянной температуре меняется непрерывно по мере уменьшения в них содержания воды, как это показывает схематическая кривая рис. 1. Этим цеолиты резко отличаются от кристаллогидратов, упругость пара которых меняется прерывисто (скачкообразно); примером может служить медный купорос, образующий три

кристаллогидрата с 5, 3 и 1 мол. воды; у него упругость пара остается постоянной, как того и надо ожидать по правилу фаз, пока существуют в равновесной системе два кристаллогидрата и водяной пар; как только исчезает более богатый водой кристаллогидрат, упругость водяного пара в системе резко падает по вертикали до величины, отвечающей системе кристаллогидрат с 3 мол. и кристаллогидрат с 1 мол. и т. д. (рис. 2).

Кроме воды, удерживаемой при максимальной для данной температуры упругости пара, коллоид может поглощать еще некоторое ее количество при погружении

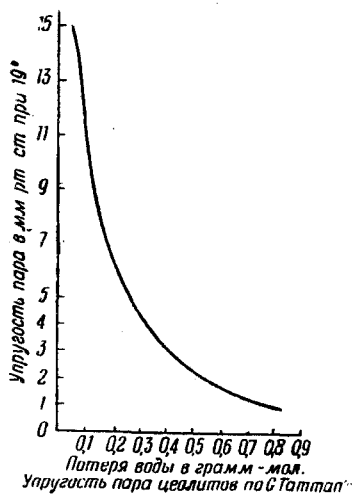


Рис. 1.

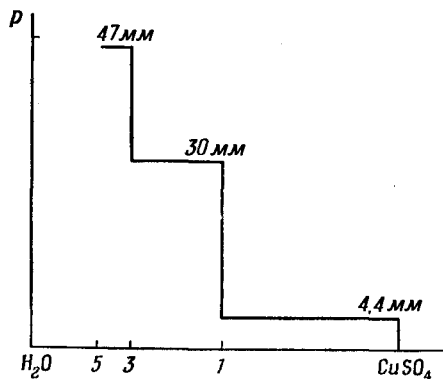


Рис. 2.

в жидкую воду; этот последний вид воды называется водой набухания, или имбибиционной, в отличие от первого вида, именуемого адсорбционной. Количество содержащейся в коллоиде воды набухания меняется в широких пределах и определяется условиями получения коллоида и его прошлой историей. Содержание воды набухания в коллоидах может достигать 20%, причем коллоид сохраняет приданную ему форму.

В качестве примера можно привести гель кремневой кислоты; содержание воды в нем в молях и процентах, а также характеристика его даны в табл. 5.

Таблица 5

Содержание воды в %	Содержание воды в молях	Характеристика геля
Больше 92	—	Студень, легко сливающийся при разрезывании
90—92	30—40	Режется на куски
85,7	20	Тверд
75	10	Хрупок
64,3	6	Истирается в порошок
31—47,3	1,5—3	Мутнеет и становится белый, как мел
13	0,5	Становится прозрачным и дальше не меняется

Содержание воды набухания в геле кремневой кислоты и ход дальнейших изменений его зависят от условий его образования — концентраций исходного силиката натрия и соляной кислоты, температуры реакции и т. д. Вообще говоря, невозможно получить в лаборатории два геля одних и тех

же свойств даже в том случае, если работать с одними и теми же растворами, но в разных сосудах. И только Природа умеет готовить коллоиды с одними и теми же свойствами; по исследованиям А. В. Раковского, картофельный крахмал в разных местах (север, юг, запад, восток) прежней России обладал одинаковыми свойствами, как коллоид, и давал одинаковые кривые оводнения и обезвоживания.

Набухший коллоид, помещенный в пространство с максимальной упругостью пара, постепенно теряет воду набухания и, наконец, приходит в равновесие с окружающим его водяным паром, удерживая лишь адсорбционную воду.

Таким образом, гель, погруженный в жидкую воду и набухший в ней до предела, приходит в равновесие только с жидкой водой, но не с водяным паром, находящимся в равновесии с водой. Между тем по закону сосуществования фаз твердое тело, находящееся в равновесии с жидкой фазой, должно быть в равновесии и с паром этой жидкости; следовательно, набухший гель не подчиняется закону сосуществования фаз, т. е. в конечном счете законам термодинамики. Открывший это явление Р. в. Шрёдер¹ назвал его парадоксом, но объяснения ему не дал. Оно до сих пор не получило удовлетворительного объяснения. Этот «парадокс» не исчерпывает, однако, отступлений гелей от законов термодинамики. Всем известно, что набухающий гель может производить механическую работу; кусок сухого дерева, плотно вложенного в отверстия, сделанные в камне, при набухании, если его смачивать водой, разрывает камень. Эту работу можно измерить достаточно точно; она, по предложению Гельмгольца, называется свободной энергией. В то же время набухание геля сопровождается положительным тепловым эффектом, который можно измерить калориметрически.

Опыты показывают, что разница между работами, произведенными двумя гелями одного и того же состава, но разной степени набухания, эквивалентна разности в тепловых эффектах процессов их набухания. Таулог в своей «Физической химии» формулирует этот факт следующим образом: «в некоторых случаях разность свободных энергий двух гелей с различными степенями набухания оказывается приблизительно равной разности теплосодержаний, найденных из калориметрического определения теплоты набухания. Это означает, что при набухании геля в идеальных условиях возможно превращение потенциальной энергии в механическую с фактически 100% -ным коэффициентом полезного действия», т. е. полное превращение тепла в работу при изотермическом процессе вопреки второму началу термодинамики.

Да и сам процесс набухания, сопровождающийся положительным тепловым эффектом, не может быть приведен в согласие с принципом Лешателье, так как при повышении температуры набухание увеличивается, вместо того чтобы падать. Это, впрочем, понятно; набухающий гель при нагревании приходит в равновесие с водой, а потому к этой системе не применимо положение Лешателье—Брауна. Эта система аналогична не насыщенному раствору соли, растворяющейся с положительным тепловым эффектом, а раствору серной кислоты или едкой щелочи в воде. Кроме того, гели при нагревании меняют свой химический характер, в том числе и свою реакционную способность, а потому системы гель—вода или гель—раствор соли при повышении температуры могут показать совершенно неожиданные отношения.

Если минеральный гель (окись алюминия, кремнекислоту), набухший до предела, обезвоживать при обыкновенной температуре в пространстве с упругостью водяного пара, близкой к нулю, и затем погрузить в жидкую

¹ «Zeitschr. phys. Chem.» 45, 75 (1903).

воду, то он набухает снова, но поглощает значительно меньше воды, чем до обезвоживания. Химики поэтому говорят, что гели обезвоживаются необратимо. Эта необратимость процессов является характерным свойством гелей и проявляется необычайно ярко гелем. При продолжительном хранении геля (окись алюминия) под водой наблюдается понижение содержания в нем воды набухания; химики говорят, что гель стареет.

Необратимость процесса обезвоживания проявляется и в том случае, если коллоид постепенно лишать адсорбционной воды, помещая его в пространства с уменьшающейся упругостью водяного пара и выдерживая его в каждом из них до наступления равновесия.

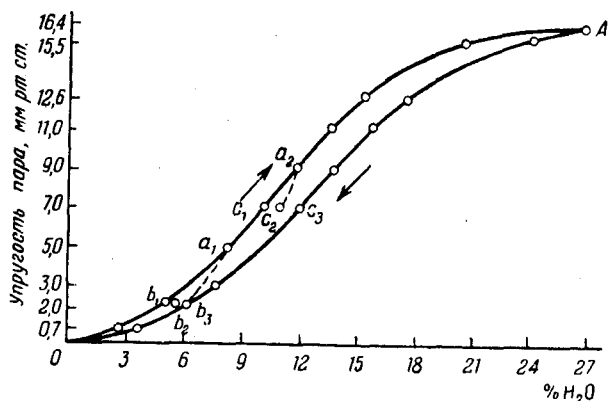


Рис. 3.

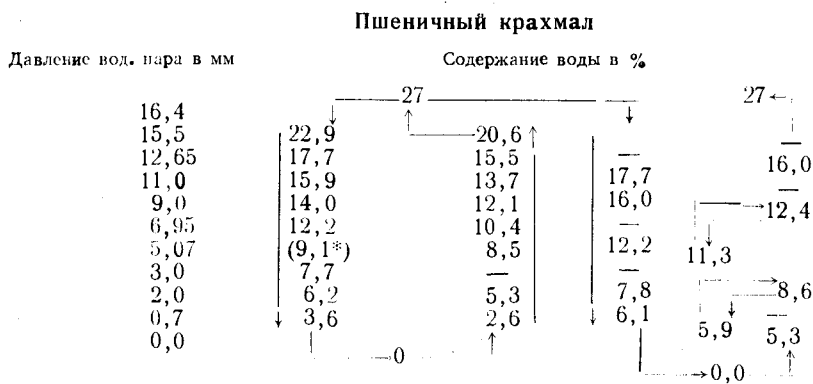
Такого рода опыты показывают, что содержание адсорбционной воды в коллоидах определяется упругостью водяного пара в окружающем пространстве; при упругости, равной нулю, т. е. в пространстве над чистой серной кислотой, коллоид теряет всю свою адсорбционную воду. Если обезвоженный таким путем коллоид помещать постепенно в пространства с возрастающей упругостью водяного пара (различной концентрации водные растворы серной кислоты), то он постепенно обогащается адсорбционной водой. Однако количества адсорбционной воды, приобретенные коллоидом при определенных упругостях пара во время процесса оводнения, не равны количествам, которые он содержал при тех же упругостях пара во время процесса обезвоживания. Это явление хорошо иллюстрируется кривыми оводнения и обезвоживания, которые получаются, если на оси ординат отложить упругости пара, а на оси абсцисс — содержание воды в коллоиде. Это явление, впервые отмеченное Ван Беммеленом для ряда неорганических коллоидов, наблюдалось у всех без исключения изученных гелей, как минеральных, так и органических. Особенно ярко оно проявляется у крахмалов, как это показал А. В. Раковский, числа которого для пшеничного крахмала даны в табл. 6¹ и представлены на диаграмме (рис. 3), где на оси абсцисс показано содержание воды в крахмале при разных упругостях водяного пара, а на оси ординат отложены упругости пара в миллиметрах ртутного столба; стрелки указывают кривую обезвоживания (нижняя) и оводнения (верхняя).

Из данных табл. 6 и особенно из диаграммы можно видеть, что обезвоживание и оводнение крахмала протекают непрерывно, без скачков

¹ А. В. Раковский. К учению об адсорбции. М., 1913, стр. 22.

(ср. обезвоживание кристаллогидрата — медного купороса) и не обратимо, так как кривые обезвоживания и оводнения совпадают только в крайних своих точках и расходятся посредине. Это явление, внешне напоминающее процессы намагничивания и размагничивания железа, получило название гистерезиса степеней оводнения и обезвоживания коллоидов. Из факта существования гистерезиса вытекают три интересных и важных следствия.

Таблица 6



* Равновесие не достигнуто.

I. При одной и той же упругости пара один и тот же гель (крахмал) содержит различные количества воды в зависимости от того, находится ли он в процессе обезвоживания (x_1), или же в процессе оводнения (x); первая величина больше второй.

II. Один и тот же гель при одинаковом содержании воды (x) обладает различными упругостями водяного пара в зависимости от того, обезвоживается ли он (P_1) или оводняется (P); оводняемый гель обладает большей упругостью водяного пара (рис. 4).

III. Если в пространство с некоторой средней упругостью водяного пара, лежащей между величинами P_2 и P , поместить оводняемый гель, пришедший в равновесие в пространстве с большей упругостью пара (P_2) и содержащий меньше воды (x_2), и обезвоживаемый гель, пришедший в равновесие в пространстве с меньшей упругостью водяного пара (P) и содержащий больше воды (x_1), то первый, как обладающий упругостью пара, большей существующей в окружающем пространстве, будет обезвоживаться, а второй по понятной причине будет оводняться, хотя содержание воды в нем выше, чем в первом геле; иными словами, бедный водой коллоид будет отдавать воду богатому водой, или более сухой гель будет оводнять более влажный.

Этот третий вывод из факта существования гистерезиса степени оводнения коллоидов несколько раз подвергался опытной проверке (Ван Бем-

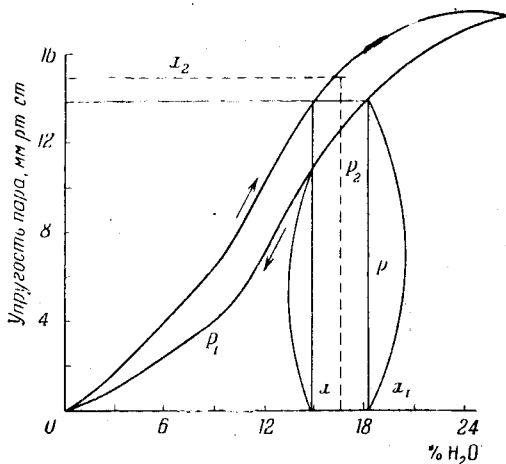


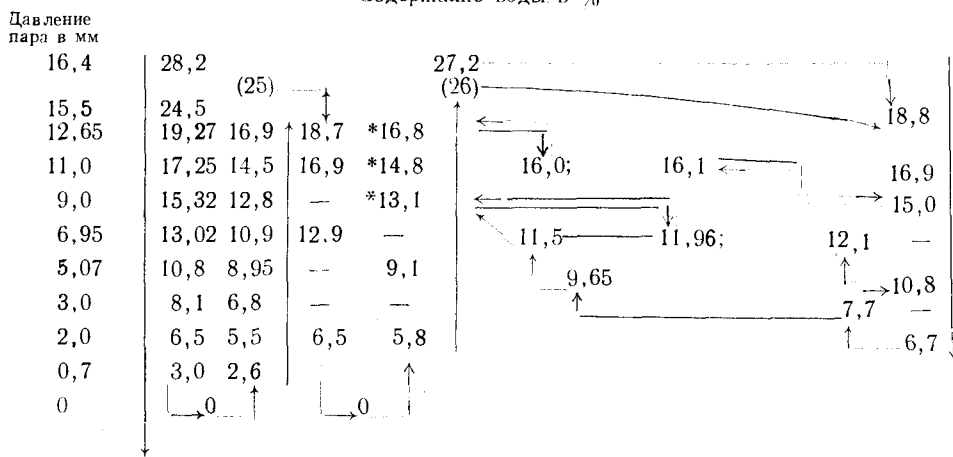
Рис. 4.

мелен, А. В. Раковский) и каждый раз получал полное подтверждение, как это можно видеть из данных табл. 7, взятой из труда А. В. Раковского¹.

Различие в величинах упругости водяного пара у одного и того же геля при одинаковом содержании воды или одинаковость этих величин при различном содержании воды, а также факт отдачи воды более сухим гелем более влажному, т. е., вообще говоря, факт существования гистерезиса степени оводнения гелей, непонятны с точки зрения наших обычных физико-химических представлений и должны быть зачислены также в разряд парадоксов.

Таблица 7

Арроурт Бермудский*
Содержание воды в %



* Цифры, обозначенные звездочкой, пройдены в третий раз и образуют третий по времени ряд оводнений; цифры в скобках не отвечают равновесному состоянию.

Точно так же и глины показывают расхождение кривых оводнения и обезвоживания. R. W. Mooney, A. G. Keenan и L. A. Wood², изучили сорбцию водяного пара естественным монтмориллонитом (рис. 5) и лишенным катионов «hydrogen montmorillonite» (рис. 6) при 20°.

Кривые оводнения (кружки) и обезвоживания (точки) расходятся на всем протяжении, причем у естественной глины гистерезис выражен более ярко, чем у обработанной кислотой. В последнее время установлено, что даже аморфные синтетические смолы оводняются и обезвоживаются по закону гистерезиса. Исследователи этого процесса В. Katchman и А. Д. Мс. Lagen³ отмечают также, что вирус табачной мозаики, содержащий 81% воды, показывал различную скорость сорбции водяного пара при оводнении и обезвоживании; в процессе обезвоживания равновесие достигалось через 15—30 дней, а в процессе оводнения через 20 дней.

Таким образом, необратимость физических и химических процессов у коллоидов должна быть признана их свойством, которое проявляется не только при процессах обезвоживания и оводнения. N. N. Hellman, T. F. Voesch и E. H. Melvin⁴ показали, что при обезвоживании и оводнении различных крахмалов объем их зерен изменяется по закону гистерезиса. Линейное увеличение размеров достигало 9,1% у пшеничного, 12,7% у картофельного, 28,4% у тапиока и 22,7% у проросшей пшеницы. Кри-

¹ «К учению об адсорбции». М., 1913, стр. 24.

² «Journ. Am. Chem. Soc.» 74, 1768 (1952).

³ «Journ. Am. Chem. Soc.» 73, 2124 (1951).

⁴ «Journ. Am. Chem. Soc.» 74, 348 (1952).

вые изменения диаметра зерен при оводнении и обезвоживании крахмалов расходятся (гистерезис), причем это расхождение едва заметно у пшеничного, ясно видно у картофельного и проросшей пшеницы и резко выражено на всем протяжении кривых у крахмала тапиока.

Как видно из рис. 3, кривые оводнения и обезвоживания крахмала сходятся в своих крайних точках, т. е. при новом оводнении крахмал по своему содержанию адсорбционной воды возвращается в исходное положение. Но если крахмал высушить при 110° , то, как показал А. В. Раковский, при новом оводнении процесс не будет выражаться прежней кривой и даже при максимальной упругости пара, т. е. в пространстве над чистой водой,

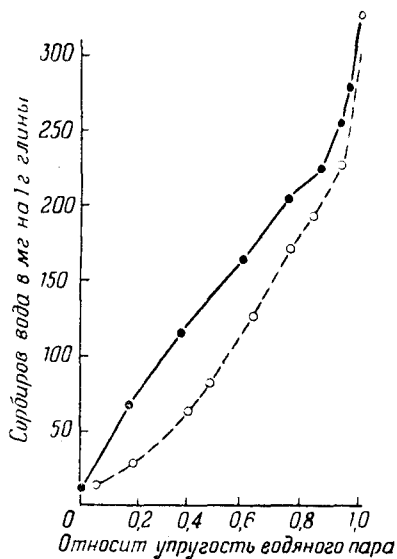


Рис. 5.

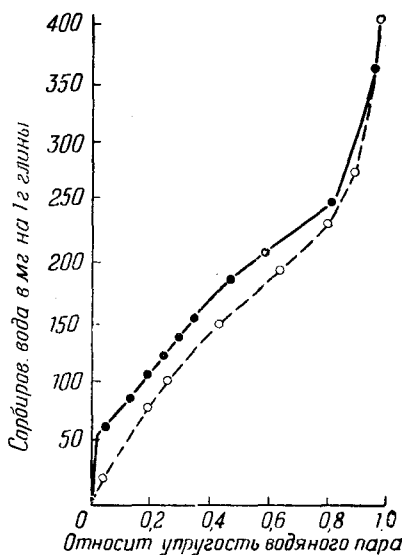


Рис. 6.

коллоид адсорбирует значительно меньше воды, чем до высушивания. При обезвоживании этого крахмала процесс выразится новой кривой, также расходящейся с кривой оводнения, причем гистерезис в этом случае будет выражен менее ярко. Таким образом, высушивание крахмала при 110° значительно понижает его способность адсорбировать водяной пар, в связи с чем кривые оводнения и обезвоживания сдвигаются относительно тех же кривых для естественного крахмала влево к оси ординат.

Другие органические коллоиды при первом же обезвоживании изменяют свою адсорбционную и имбибиционную способности, или, как обычно говорят, только один раз проходят кривую обезвоживания. Будучи высушены даже при обыкновенной температуре, они в сильной степени понижают свою сорбционную способность по отношению к водяному пару и еще больше уменьшают, а иногда и совсем утрачивают способность набухать в жидкой воде. На рис. 7 даны схематические кривые обезвоживания и нового оводнения таких коллоидов, как травы, древесина, торф. Из рисунка видно, что каждое новое обезвоживание вызывает сдвиг соответствующей кривой влево к оси ординат; из этого факта вытекают четыре важные следствия.

I. Количество адсорбционной воды у таких коллоидов зависит от его природы, истории (сколько раз и при каких условиях подвергался обезвоживанию) и упругости водяного пара в окружающем пространстве.

II. При одинаковом содержании воды (x) вторично обезвоживаемый коллоид обладает большей упругостью водяного пара (P_3), чем обезвоживаемый в первый раз (P_1).

III. При одинаковом содержании воды вторично оводняемый коллоид обладает большей упругостью водяного пара (P_4), чем оводняемый в первый раз (P_2).

IV. При одинаковых упругостях водяного пара в окружающем пространстве коллоид тем меньше адсорбирует воды, чем большее число раз он совершал соответствующий процесс (оводнения или обезвоживания).

Этими законами оводнения и обезвоживания растительных коллоидов широко пользуются в практической жизни для заготовки сена, хорошего неизменяющегося строевого материала и торфяного топлива. Всем хорошо

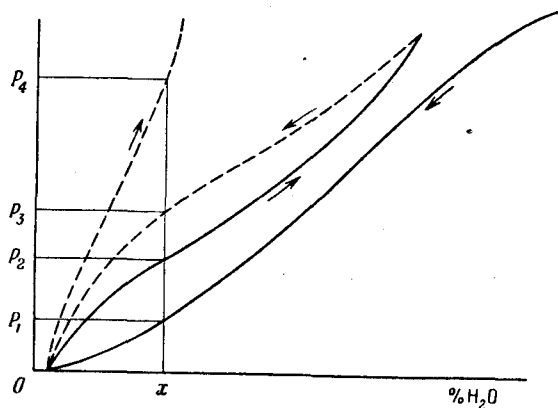


Рис. 7.

известно, что раз хорошо высушенная трава больше не набухает в жидкой воде и адсорбирует ничтожное количество влаги при увеличении упругости водяного пара в атмосфере. Это позволяет хранить сено под открытым небом. Деревянные материалы (доски, брусья), высушенные при температуре, близкой к комнатной, в течение продолжительного времени, совершенно теряют способность набухать и адсорбировать пары воды во влажной атмосфере; если из такого материала построить мебель, то она никогда не покоробится и не перекосятся; ее можно мыть водой без всякого риска испортить. Торф, высушенный хорошо, можно хранить под открытым небом без всякой боязни, что он во время осеннего ненастья вновь приобретет высокую влажность. Минеральные коллоиды (кремнекислота, водная окись алюминия, водная окись железа, оловянная кислота и т. д.) подчиняются тем же законам, хотя и являются менее чувствительными к температурам, лежащим ниже 100° .

На рис. 8 приведены схематические кривые, выражающие результаты многолетних исследований геля кремневой кислоты Ван Беммеленом¹, основателем учения об адсорбции. Полученный действием соляной кислоты на раствор жидкого стекла гель кремневой кислоты после тщательной промывки обезвоживался в пространстве с максимальной для комнатной температуры упругостью водяного пара, т. е. над чистой водой; он терял при этом довольно большое количество воды. Когда кремневая кислота пришла в равновесие с паром чистой воды, ее перемещали в пространства с растворами серной кислоты все большей и большей концентрации, т. е. в пространства с меньшей и меньшей упругостью водяного пара, и получили таким образом первую кривую обезвоживания ($A\beta O O_1 A x$). Эту кри-

¹ Van Bemmelen. Die Adsorption. Dresden, 1910.

вую гель кремниевой кислоты проходит один раз в жизни и при новом оводнении он достигает при максимальной упругости пара точки, на диаграмме сдвинутой значительно влево (O_3). При этом кривая оводнения в точке O_1 расходится с кривой обезвоживания и направляется в точку O_2 , а затем в точку O_3 . Второе обезвоживание кремниевой кислоты идет вначале по кривой, совпадающей с кривой оводнения, но затем (точка O_2) направляется по иной кривой в точку O , лежащую на изотерме первого обезвоживания, и дальше уже процесс обезвоживания идет по прежней кривой.

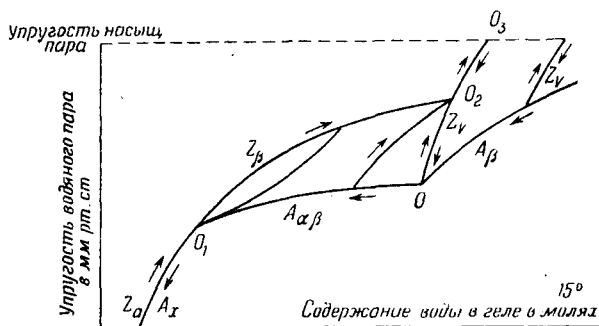


Рис. 8.

Таким образом, гистерезис степени оводнения и обезвоживания кремниевой кислоты наблюдается только в средней части кривых (при средних величинах упругостей водяного пара в окружающем пространстве); следовательно, и для этого геля процесс обезвоживания и оводнения необратим. Эта необратимость выступает очень ярко, если обезвоживаемый гель из какой-нибудь точки изотермы в области гистерезиса перенести в пространство с большой упругостью водяного пара и начать оводнять, то последний процесс пойдет не обратно по кривой обезвоживания, а по промежуточной кривой (см. рис. 8) направится в соответствующую точку кривой оводнения.

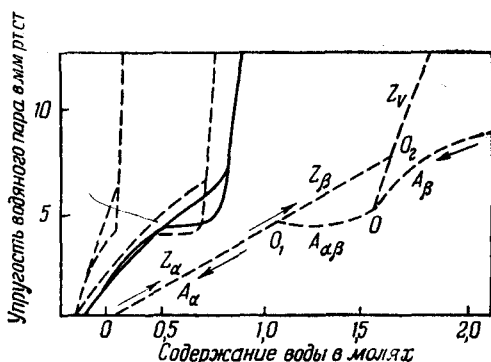


Рис. 9

Если гель кремниевой кислоты высушить при повышенной температуре (150° и выше), то он сильно понижает свою адсорбционную способность, и его кривые обезвоживания и оводнения заметно сдвигаются влево к оси ординат. При этом область гистерезиса остается при тех же средних величинах упругостей водяного пара, но суживается все более и более и у сильно прогретого геля становится едва заметной (рис. 9). Прокаливание геля влечет за собой полную утрату им способности набухать и адсорбировать пары воды.

М. Bachmann¹ показал, что такого же характера изменения сорбцион-

¹ «Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem.» 100, 40 (1917).

ной способности геля кремневой кислоты происходят и при обыкновенной температуре, но только протекают сравнительно медленно. Это изменение свойств гелей при обыкновенной температуре получило название старения. Результаты опытов М. Вахтманн представлены в виде изотерм на рис. 10. Легко видеть, что старение при обыкновенной температуре сопровождается сдвигом кривых оводнения и обезвоживания в верх, в связи с чем область гистерезиса перемещается в пределы более высоких упругостей водяного пара; одновременно с этим область гистерезиса, не меняя заметно своей поверхности, суживается и растягивается. У коллоида двух с половиной годичного возраста гистерезис заметен, но у более старого геля М. Вахтманн уже не удалось обнаружить этого явления, и гель кремневой кислоты по своему поведению показал сходство с естественным гидрофаном.

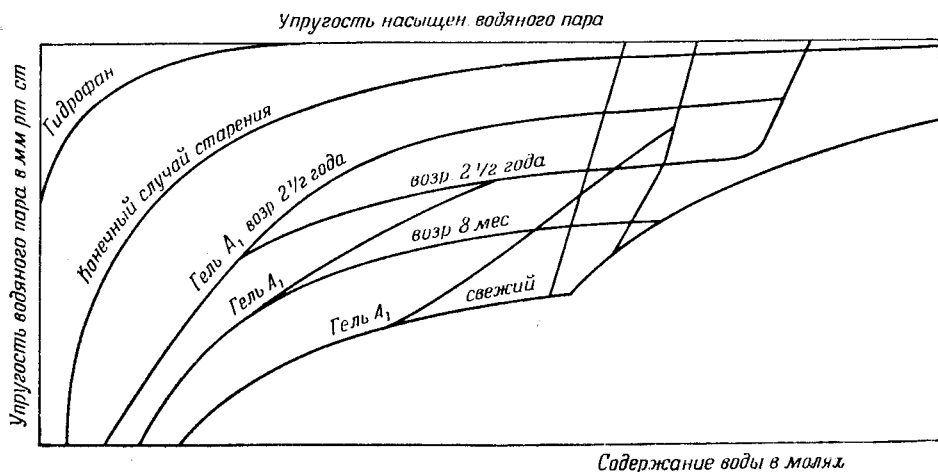


Рис. 10.

Характерны те внешние изменения, которые наблюдаются при обезвоживании геля кремневой кислоты. При 30—40 мол. воды на 1 мол. кремневого ангидрида гель разрезывается на куски, при 20 мол. он довольно тверд, при 10 мол. — хрупок, при 6 мол. он может быть истолчен в тонкий порошок, сухой на ощупь; при 1,5—3 мол. воды гель кремневой кислоты, бывший до этого прозрачным, становится мутным и белым. При дальнейшем обезвоживании гель светлеет, делается прозрачным, просвечивает и при 0,5 мол. воды становится подобен естественному опалу.

Эти явления давно уже привлекали внимание теоретиков. Творец термодинамики необратимых процессов Дюгем рассматривал гистерезис как область вековых изменений коллоидов. Такая точка зрения не может быть, однако, приведена в согласие с фактом быстрого перехода геля с кривой обезвоживания на кривую оводнения в случае помещения его в пространство с большей упругостью водяного пара. Непонятными с этой точки зрения представляются также результаты опытов М. Вахтманн, показавшего, что гель кремневой кислоты при продолжительном хранении в условиях комнатной температуры приобретает способность оводняться и обезвоживаться вполне обратимо без признаков гистерезиса.

Р. Zsigmondy¹ дал иное объяснение наблюдавшимся Van Bemmelen явлениям. Еще О. Bütschli (1900) показал, что гель кремневой кислоты под микроскопом обнаруживает ячеистое, напоминающее медовые соты строение, причем диаметр отдельных ячеек составляет 1—1,5 μ . Стенки ячеек

¹ «Zeitschr. anorg. Chem.» 71, 356 (1911).

состоят из плотного геля, а внутренность ячеек заполнена сильно оводненным гелем. Концентрированные растворы коллоидов (золи) обнаруживают часто способность разделяться на два раствора, в одном из которых преобладает коллоид (почти твердая, вязкая масса), а в другом — растворитель (подвижная жидкость); это явление получило название синерезиса. Открытую О. Bütschli структуру геля кремневой кислоты можно поэтому рассматривать как результат синерезиса золя, образовавшегося в момент разложения соляной кислотой жидкого стекла.

Результаты ультрамикроскопических исследований приводят к заключению, что ячейки О. Bütschli представляют более грубую структуру геля, за которой обнаруживается более тонкая, образуемая субмикронами, распознаваемыми в конусе Tyndall. По мнению Zsigmondy, эта тонкая структура состоит из определенным образом сгруппированных амикронов, между которыми имеются пустоты (амикроскопические капилляры), заполненные жидкостью. На основании этих представлений Zsigmondy построил капиллярную теорию микроструктуры гелей, в которой стремился дать объяснение наблюдавшимся Van Bemmelen явлениям гистерезиса. Если оставить в стороне теоретические соображения Zsigmondy, то перед нами будет факт существования в гелях совершенно определенной ориентировки молекул кремневой кислоты друг относительно друга и в свою очередь определенной же ориентировки этих первичных комплексов вплоть до образования видимых в микроскоп ячеек сотовой структуры. Дальнейшие исследования¹ показали, что эта структура не остается постоянной, но непрерывно меняется при нагревании геля до 900—1000°, стремясь перейти в кристаллическую. При этом плотность геля увеличивается, и можно вычислить уменьшение объема его микрокапилляров. Переход геля в кристаллическое состояние при обыкновенной температуре обнаруживается при рентгенографическом исследовании старых гелей кремнекислоты², которые одновременно с широким интерференциальным кольцом аморфного отклонения показывают и несколько линий. Это появление кристаллов может быть более быстро прослежено при нагревании геля. Во всех, однако, случаях кристаллы появляются тогда лишь, когда старение геля заканчивается, и он совершенно утрачивает способность адсорбировать водяной пар и набухать в жидкой воде, независимо от того, происходит ли старение при обыкновенной температуре или же при нагревании.

Глины обнаруживают, как будет видно ниже, все свойства коллоидов (гелей); следовательно, им должна быть присуща и структура гелей с определенной ориентировкой молекул кремневой кислоты, окиси алюминия, алюмосиликатов и т. д. Не следует забывать, что глины представляют довольно пеструю смесь химических соединений; эта ориентировка, помимо указанных раньше причин, может вызвать интерференцию рентгеновских лучей; наконец, в глинах могут быть в большем или меньшем количестве кристаллы, получившиеся в результате старения глины. Все это показывает, с какой осторожностью необходимо читать рентгенограммы глин. Такого же точно характера явления наблюдались для водной окиси алюминия, водной окиси железа и т. д. Важно отметить, что и эти неорганические коллоиды меняют свою способность набухать и адсорбировать водяные пары даже при обыкновенной температуре, если их хранить в течение продолжительного времени. Явление старения у этих коллоидов можно заметить даже при хранении их под водой. Водная окись алюминия в сильно набухом состоянии при хранении под водой в течение нескольких лет заметно обезвоживается и одновременно изменяет свои

¹ W. A. Patrick, J. C. W. Fraser a. R. J. Rush. «Journ. phys. Chem.» 31, 1511 (1927).

² F. Rinne. Das feinbauliche Wesen der Materie, 1922, стр 40.

химические свойства; в то время как свежесажженная окись алюминия моментально растворяется в слабой соляной кислоте, долго хранившаяся под водой значительно медленнее растворяется в той же кислоте, а иногда требует для растворения более концентрированной соляной кислоты. Процесс старения проходит значительно быстрее при повышении температуры; кипячение с водой окиси алюминия сильно понижает адсорбционную способность, прокаливание же окончательно уничтожает ее, одновременно понижая в значительной степени растворимость окиси в кислотах; для растворения прокаленной окиси алюминия требуется продолжительное кипячение с крепкой соляной кислотой.

То же самое происходит с водной окисью железа; при высушивании она теряет способность набухать и понижает способность адсорбировать водяные пары, а при прокаливании совершенно утрачивает адсорбционную способность и в сильной степени понижает реакцию способность, в том числе и способность растворяться в кислотах. Прокаленную окись железа растворяет крепкая соляная кислота лишь после кипячения в течение нескольких часов.

Кремневая кислота при прокаливании также снижает свою реакцию способность и не растворяется в водной щелочи. В то время как свежесажженная кремневая кислота моментально растворяется в 10%-ной водной щелочи, прокаленная для своего растворения требует уже сплавления с едким натром или едким кали.

Резкое понижение температуры также оказывает сильное влияние на некоторые свойства гелей. Водные окиси железа и алюминия при осаждении аммиаком из растворов их солей выпадают в виде волюминозных, трудно фильтрующихся и медленно отстаивающихся осадков, что слишком затрудняет промывание их от адсорбированных анионов. Например, промывание окиси алюминия крепким аммиаком до полного удаления сульфата требует около 18—20 месяцев. Кипячение выпавшего осадка водной окиси алюминия с водой свернет ее и сделает способной легко фильтроваться и отстаиваться; еще лучший результат получается при высушивании осажденной окиси алюминия; но кипячение и тем более высушивание сильно меняют все свойства окиси как коллоида. Если же окись заморозить вместе с раствором, из которого она выпала, и затем оттаять, то волюминозный прежде осадок превращается в крупнозернистый, легко фильтрующийся, с сильно пониженной способностью поглощать растворенные вещества из раствора и адсорбировать пары воды. Такого же характера изменения происходят и с водной окисью железа при замораживании.

Причину старения коллоидов видят в кристаллизации аморфного геля; в этих коллоидных образованиях могут иметь место процессы, аналогичные тем, которые происходят в осадках карбоната кальция, сульфата бария и др. Всем хорошо известно, что свежесажженный карбонат кальция и тем более сульфат бария не могут быть количественно отфильтрованы, так как эти осадки частично проходят даже через самые плотные фильтры; поэтому все руководства по аналитической химии рекомендуют выдерживать осадки в течение нескольких часов при температуре водяной бани, чтобы дать им возможность вполне окристаллизоваться, каковой процесс связан для многих осадков, в том числе и для карбоната кальция, с заметным понижением растворимости.

Рациональность такого объяснения становится очевидной, если принять во внимание наблюдение П. П. Веймарна, показавшего, что сульфат бария целиком выпадает в виде типичного геля, если спиртовой раствор хлористого бария осадить спиртовым же раствором серной кислоты, и только постепенно переходит в кристаллическое состояние. Рентгенографические исследования подтверждают такую точку зрения на процессы

старения. Надо, однако, помнить, что осадки водной окиси алюминия и кремнекислоты, приготовленные М. Bachmann в 1909 г., по его наблюдениям, оставались аморфными еще в 1924 г., а между тем эти осадки несомненно изменили свои коллоидные свойства за протекшие 15 лет. Кроме того, кристаллизацию карбоната кальция и сульфата бария можно рассматривать как процесс, проходящий стадии растворения коллоидных частиц и нового, уже медленного выпадения их из раствора.

Все вышеизложенное можно резюмировать следующим образом: минеральные гели живут, знают молодость и достигают старости; процессы старения в значительной степени ускоряются при замораживании и повышении температуры, прокаливание же убивает сорбционную способность их и сильно снижает способность вступать в реакции с кислотами, если гель носит характер основания, и со щелочами, если гель является кислотой. Этот процесс старения заканчивается химической смертью коллоида. Процесс старения гелей сопровождается изменением их структуры с постепенным переходом в кристаллическое состояние; смерть геля, т. е. потеря им способности изменять свой состав и свойства под влиянием всех видов сорбции, наступает с окончанием процесса окристаллизовывания; в этом отношении кристаллические вещества и представляются мертвецами.

Кроме способности набухать в жидкой воде и адсорбировать водяной пар, гели поглощают в большей или меньшей степени растворенные в воде вещества — кислоты, щелочи, соли, красящие вещества. Количество поглощенных из раствора веществ для каждого коллоида определяется при прочих равных условиях концентрацией раствора. Как общее правило, коллоиды кислого характера (кремневая кислота, гуминовая кислота) сильно адсорбируют основания, коллоиды же основного характера (окись алюминия, окись железа, черные анилины) адсорбируют из раствора кислоты. У таких коллоидов явления сорбции растворенных веществ проявляются очень ярко, у коллоидов же нейтрального характера (древесный уголь) эти явления выражены менее ясно. Количества поглощенных коллоидом из раствора веществ подчиняются определенным законам и могут быть выражены математическими формулами. В большинстве случаев при исследовании явлений сорбции из растворов пользовались в качестве коллоида древесным или животным углем, по возможности освобожденным от золы; химически уголь представляет нейтральное вещество и потому количества поглощенных из раствора кислот, оснований или же катионов и анионов солей были незначительны. Гораздо реже брались другие объекты для таких исследований; здесь прежде всего надо указать на желатину, которая, как и всякий белок, носит амфотерный характер, т. е. может реагировать и как кислота, и как основание и в связи с этим поглощать как основания, так и кислоты.

Вначале на сорбцию коллоидом растворенных веществ смотрели как на явление распределения растворенного вещества между двумя фазами — твердым гелем и растворителем; естественно поэтому, что для выражения зависимости между количеством поглощенного коллоидом вещества и его концентрацией в растворе применили закон распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Этот закон получивший название закона Генри, предложившего его для выражения зависимости между количеством поглощенного жидкостью нейтрального газа и концентрацией (упругостью) этого газа над жидкостью, выражается уравнением

$$c_2 = kc_1, \quad (1)$$

где c_2 — концентрация растворенного вещества в коллоиде; обычно эта последняя величина относится к одному грамму коллоида. В некоторых случаях это уравнение находит полное приложение (сорбция желатиной хромового ангидрида). Надо, однако, заметить, что такие случаи крайне редки; в подавляющем большинстве экспериментальный материал не укладывался в это уравнение, что и заставило взять более сложное уравнение с показателем степени при c_1 . При выборе этого уравнения исходили из прежнего предположения, что сорбция коллоидом растворенных веществ представляет распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями, причем в коллоиде вещество находится в ином состоянии (ассоциированном), чем в воде, подобно тому как уксусная кислота при растворении в воде и бензоле. В последнем случае распределение уксусной кислоты между водой и бензолом выражается уравнением

$$c_2 = kc_1^2,$$

что указывает на образование уксусной кислотой двойных молекул в бензольном растворе; такое именно состояние уксусной кислоты в бензоле вполне подтверждается результатами криоскопического определения молекулярного веса. Однако полученный при изучении явлений сорбции растворенных веществ цифровой материал не укладывался в уравнения с целыми показателями степени, что и побудило Фройндлиха предложить эмпирическое уравнение с дробным показателем степени

$$c_2 = kc_1^p,$$

в котором c_2 — концентрация сорбированного из раствора вещества, отнесенная к одному грамму коллоида, c_1 — концентрация в растворе в момент равновесия, k и $\frac{1}{p}$ — постоянные, которым нельзя дать какое-нибудь определенное физическое или химическое толкование, как в случае распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

Формула Фройндлиха представляет уравнение сложной параболы, которое достаточно хорошо охватывало имевшийся в то время экспериментальный материал по адсорбции главным образом животными и растительными углями растворенных в воде веществ. Если эту формулу Фройндлиха логарифмировать, то она превращается в уравнение прямой

$$\text{Lg } c_2 = \text{Lg } k + \frac{1}{p} \text{Lg } c_1,$$

пересекающей ось ординат в точке k и наклоненной к оси абсцисс под углом $\frac{1}{p}$. Пользуясь этим обстоятельством, можно графически находить средние значения постоянных уравнений Фройндлиха.

Сравнительно широкая приложимость уравнения Фройндлиха объяснялась недостаточностью экспериментального цифрового материала, который собирался лишь для низких концентраций растворенных веществ и, следовательно, для небольшого отрезка кривой. Если же исследовать процесс сорбции для большого числа концентраций, то окажется, что сорбция стремится к некоторому пределу, т. е. что парабола перейдет в прямую, параллельную оси абсцисс. В этом случае логарифмы концентрации c_2 и c_1 не уложатся на одну прямую, а на две пересекающиеся прямые линии. Самый факт существования предела сорбции можно было бы рассматривать как указание на образование химических соединений при этом процессе, если бы объектами исследования служили коллоиды определенного химического состава и свойств; а между тем для изучения

явлений сорбции применялись почти исключительно растительный уголь, представлявший в химическом отношении совершенно нейтральное вещество, и животный уголь, содержащий в небольших количествах азотистые органические соединения. Все это привело к тому, что на явления сорбции растворенных веществ стали смотреть как на чисто физические процессы, обусловленные чрезвычайным развитием поверхности у сильно диспергированных веществ, все же отклонения экспериментально полученного цифрового материала от формулы Фройндлиха объясняли влиянием сопутствующих явлений.

А. В. Раковский¹ впервые исследовал сорбцию щелочей из водного раствора вполне определенным химическим соединением — картофельным крахмалом и показал, что в данном случае процесс сорбции представляет собой реакцию образования нестойких поддающихся гидролизу крахмалатов, аналогичных алкоголятам. Исходя из этого представления и учения о химическом равновесии (закон действующих масс), А. В. Раковский вывел уравнение

$$\frac{x}{(N-x)(a-x)} = k,$$

где x — число миллиэквивалентов образовавшегося крахмалата, $(N-x)$ — оставшийся свободный крахмал в м-эkv., $(a-x)$ — свободная щелочь, а k — постоянная.

Полученный им экспериментальный материал вполне удовлетворительно укладывался в это уравнение, причем постоянная показывала незначительные и притом небольшие колебания, как это можно видеть из табл. 8 и 9.

Таблица 8

Арроурт Бермудский + NaOH
Навеска — 10 г, объем раствора — 100 мл

c_0	c_1	c_2	% адс.	$\frac{c_2}{c_1}$	k
0,02	0,01134	0,0866	43,3	7,64	0,0388
0,04	0,02364	0,1636	40,9	6,96	0,0365
0,06	0,03686	0,2314	38,6	6,28	0,0344
0,08	0,04920	0,3080	38,5	6,26	0,0358
0,10	0,06172	0,3828	38,3	6,20	0,0371
0,12	0,07596	0,4404	36,7	5,80	0,0359

} Среднее для $k=0,0364$

Таблица 9*

Арроурт С. Винцент + NaOH
Навеска — 10 г, объем раствора — 100 мл

c_0	c_1	c_2	% адс.	$\frac{c_2}{c_1}$	k
0,02	0,01120	0,0880	44,0	7,86	0,0399
0,04	0,02342	0,1658	41,5	7,08	0,0374
0,06	0,03580	0,2420	40,3	6,76	0,0373
0,08	0,04914	0,3086	38,6	6,23	0,0359
0,10	0,06242	0,3758	37,6	6,02	0,0358
0,12	0,07596	0,4404	36,2	5,80	0,0359
0,14	0,08938	0,5062	35,0	5,66	0,0365

} Среднее для $k=0,0369$

* А. В. Раковский. К учению об адсорбции. М., 1913, стр. 122.

Дальнейшее обоснование взгляда на некоторые явления сорбции как на чисто химические процессы образования нестойких, гидrolитически

¹ «К учению об адсорбции». М., 1913, стр. 121.

расщепляющихся соединений можно было найти при исследовании таких индивидуальных гелей, которые обладали ясно выраженным характером основания, или кислоты. С этой целью автор книги исследовал явления сорбции кислот треххиноидным черным анилином, приготовленным и достаточно полно изученным Willstätter и Dorogi¹. Эти исследователи разработали способ получения черного анилина в чистом виде и установили, что он образует соли с хлористым водородом и серной кислотой, причем первая соль содержит три моля хлористого водорода, а вторая — два моля серной кислоты на один моль черного анилина. Эти соли устойчивы только при довольно высокой концентрации кислот в растворе и легко расщепляются при промывании водой до совершенно чистого черного анилина. Это обстоятельство заставило Willstätter и Dorogi действовать на препарат черного анилина эфирными растворами хлористого водорода и серной кислоты для получения соответствующих солей, а также промывать эти соли эфиром для удаления избытка кислоты. Только при таких условиях им удалось получить соли указанного состава и проанализировать их.

Для изучения явления сорбции кислот из водных растворов были приготовлены в условиях, указанных Willstätter и Dorogi, два препарата треххиноидного черного анилина — бихромат-черный и персульфат-черный. При таких исследованиях чистота препарата имеет большое значение, и потому на получение черных анилинов в индивидуальном состоянии было обращено особое внимание².

Полученный окислением чистой серноокислой соли анилина раствором бихромата калия в присутствии избытка серной кислоты черный анилин промывался водой до полного удаления хромовой соли, что узнавалось по исчезновению зеленой окраски в промывной воде. После этого осадок промывался 10%-ной серной кислотой до тех пор, пока в промывной кислоте нельзя было обнаружить присутствия соли окиси хрома (500 мл раствора выпаривались до небольшого объема и остаток испытывался на присутствие хромовой соли). После этого водой вымывалась серная кислота; конец промывания узнавался по очень медленному оседанию на дно сосуда черной краски и по частичному переходу ее в раствор, который вследствие этого слегка окрашивался в синий цвет.

Для получения свободного основания осадок промывался несколько раз аммиаком до тех пор, пока в промывной жидкости после ее сгущения нельзя было обнаружить присутствие сульфата. Избыток аммиака был вымыт водой. И в этом случае конец промывания легко узнавался по переходу краски в раствор (пептизация) и медленному оседанию ее на дно сосуда. Отмытый черный анилин высушивался на воздухе до тех пор, пока он переставал прилипать к стеклянной палочке.

При промывании треххиноидный черный анилин вел себя, как типичный коллоид. Полученные препараты не содержали золы (в бихромат-черном 0,05% и в персульфат-черном 0,036%). В воздушно-сухом состоянии черные анилины удерживали довольно много адсорбционной воды: бихромат-черный — 23,3%, а персульфат-черный — 50,8%.

При постепенном обезвоживании и оводнении в условиях Van Bemmelen черный анилин ведет себя как коллоид; кривые оводнения и обезвоживания не совпадают; наблюдается при этом ясно выраженное явление гистерезиса: при упругости водяного пара 9 мм рт. ст. обезвоживаемый черный анилин содержал 16,2% воды, а оводняемый — 5,7%.

В эксикаторе над чистой серной кислотой черный анилин теряет всю воду в течение двух месяцев.

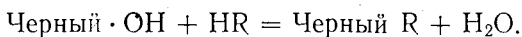
¹ «Ber. deutsch. chem. Gesel.» 42, 2147 (1909).

² «Kolloid. Zeitschr.» XXXI, 19 (1922). Эта работа была доложена на заседании Новороссийского об-ва натуралистов в 1917 г. и напечатана кратко в его бюллетенях.

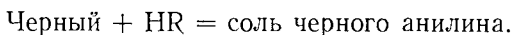
Для этого типичного коллоида и была исследована адсорбционная способность по отношению к растворам кислот. Полученный при этом цифровой материал совершенно не укладывался в рамки уравнения Фройндлиха и для своего толкования требовал применения новой точки зрения на процессы адсорбции.

С химической точки зрения адсорбцию кислот черным анилином можно рассматривать как процесс образования солей, легко поддающихся гидролитическому расщеплению. В этом случае в системе черный анилин плюс водный раствор кислоты устанавливается состояние равновесия, которое определяется, с одной стороны, концентрацией кислоты в растворе, а с другой — концентрацией кислоты в черном анилине, или, что то же, количеством образовавшейся соли черного анилина.

Реакцию черного анилина с кислотой нельзя выразить в молекулярных отношениях; поэтому здесь приходится оперировать с эквивалентными отношениями; если эквивалент черного анилина обозначить символом $\text{Черный} \cdot \text{ОН}$, то реакция сорбции кислоты выразится уравнением



Так как концентрацию воды можно принять постоянной, то уравнение реакции принимает более простой вид:



При условии, что

c_0 — концентрация кислоты в миллиэквивалентах в водном растворе до опыта,

c_1 — концентрация кислоты в миллиэквивалентах в водном растворе после наступления равновесия,

c_2 — концентрация кислоты в черном анилине, отнесенная к одному грамму,

m — навеска черного анилина в г,

V — объем раствора (во всех опытах 100 мл),

K — постоянная равновесия,

E — эквивалент черного анилина,

k — постоянная равновесия (коэффициент распределения),

возможно прийти к уравнению сорбции, руководясь законом действующих масс и принимая в расчеты всю массу реагирующих веществ, выраженную в миллиэквивалентах.

При навеске черного анилина в m г в реакции участвуют $\frac{1000 m}{E}$ миллиэквивалентов; если принять, что в момент равновесия в системе находится x миллиэквивалентов соли черного анилина, то там же находится $\frac{1000 m}{E} - x$ миллиэквивалентов неизмененного черного анилина и $c_0 V - x$, или проще $c_1 V$, миллиэквивалентов кислоты; так как $x = m c_2$, то состояние равновесия в системе выразится уравнением

$$\left(\frac{1000 m}{E} - m c_2 \right) c_1 V K = m c_2,$$

или

$$\frac{m c_2}{\left(\frac{1000 m}{E} - m c_2 \right) c_1 V} = K,$$

или

$$\frac{c_2}{\left(\frac{1000}{E} - c_2 \right) c_1 V} = K;$$

при $\frac{1000}{E} = q$ уравнение примет вид

$$\frac{c_2}{(q - c_2) c_1 V} = K;$$

решая его относительно c_2 , получаем

$$\frac{KqVc_1}{1 + KVc_1} = c_2. \quad (3)$$

При условии постоянства объемов, что и соблюдается при опытах, можно произведения KqV и KV рассматривать как постоянные: при $KqV = \sigma$ и $KV = \sigma_1$ уравнение (3) принимает вид

$$c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}. \quad (4)$$

Это есть уравнение гиперболы; если ему придать вид

$$c_2 = \frac{\sigma}{\sigma_1 + \frac{1}{c_1}},$$

то легко можно видеть, что при увеличении c_1 , т. е. концентрации кислоты в растворе, величина c_2 стремится к некоторому пределу, выражаемому отношением двух постоянных уравнений $\frac{\sigma}{\sigma_1}$; практически это сказывается в том, что, начиная с некоторой величины c_1 , концентрация кислоты в черном анилине c_2 перестает расти и показывает неправильные колебания около некоторой средней величины; теоретически это наступает, когда

$$c_2 = \frac{\sigma}{\sigma_1},$$

или

$$c_2 = \frac{KqV}{KV} = q = \frac{1000}{E};$$

иными словами, предельной величиной для c_2 является такая концентрация кислоты в черном анилине, которая выражается тем же числом, что и содержание миллиэквивалентов черного анилина в одном его грамме; следовательно, пределом сорбции кислот черным анилином является превращение в соль всего коллоидного основания.

Отношение постоянных уравнений (4) имеет и другое значение, которое вытекает из следующего:

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{1000}{E}, \text{ или } E = \frac{1000 \sigma_1}{\sigma};$$

это значит, что отношение постоянных позволяет найти эквивалент геля.

Возможны, однако, случаи, когда явление химической сорбции с образованием вполне определенных, хотя и способных диссоциировать соединений сопровождается явлением распределения растворенного вещества между водой и коллоидом согласно закону Генри. В этом случае количество сорбированного вещества будет представлять сумму из поглощенного согласно закону Генри и поглощенного вследствие образования соли черным анилином; для этого случая можно вывести следующее уравнение:

в котором $a = kc_1$ и

$$c_2 = a + b,$$

$$b = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1};$$

следовательно,

$$c_2 = kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}. \quad (5)$$

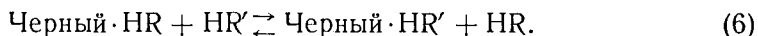
Формула (5) представляет уравнение гиперболы; при некоторой величине c_1 второе слагаемое перестает расти, и c_2 будет увеличиваться лишь вследствие сорбции кислоты согласно закону Генри; это произойдет в тот момент, когда весь черный анилин превратится в соль; графически это выразится тем, что гипербола при рассматриваемой концентрации c_1 перейдет в прямую с угловым коэффициентом k .

Таким образом, возможны три случая сорбции гелем растворенного вещества:

- 1) сорбция растворения, подчиняющаяся закону Генри,
- 2) химическая сорбция, выражаемая уравнением (4), и
- 3) комбинированная сорбция, выражаемая уравнением (5).

Наконец, возможен случай одновременной сорбции двух кислот черным анилином. Для упрощения вопроса здесь рассматривается случай поглощения кислоты из раствора солью черного анилина; это поглощение естественно сопровождается вытеснением в раствор второй кислотой эквивалентного количества кислоты из исходной соли черного анилина. Этот род сорбции можно назвать сорбцией обмена.

Протекающий в этом случае процесс можно выразить химическим уравнением:



Для равновесия этой системы легко найти уравнение, если обозначить:

m — навеска черного анилина в граммах,

V — объем раствора,

c_1 — концентрация в растворе кислоты HR в момент равновесия,

c_1' — концентрация в растворе кислоты HR₁ в момент равновесия,

c_2 — концентрация кислоты HR в черном анилине, отнесенная к одному грамму,

c_2' — концентрация кислоты HR' в черном анилине, отнесенная к одному грамму,

K — константа равновесия,

E — эквивалент черного анилина.

Все концентрации как в растворе, так и в черном анилине выражаются в миллиэквивалентах. Если x миллиэквивалентов соли черный · HR превратились в соль черный · HR₁, то mc_2 соли черный · HR остается неизменной и образуется mc_2' соли черный · HR₁; в растворе в это время находится $c_1 V$ кислоты HR и $c_1' V$ кислоты HR₁; в этом случае, согласно закону действующих масс, если принимать в расчет всю массу веществ, участвующих в химическом превращении, условие равновесия выражается уравнением

$$\frac{mc_2 \cdot c_1' V}{mc_2' \cdot c_1 V} = K, \text{ или } \frac{c_2 \cdot c_1'}{c_2' \cdot c_1} = K, \text{ или } \frac{c_2}{c_1} = K \frac{c_2'}{c_1'} \quad (7)$$

В сущности реакция, выражаемая химическим уравнением (6), должна быть рассматриваема как реакция обмена, а так как она протекает в коллоиде, то ее можно рассматривать как реакцию обмена пермутитового характера. В отличие от обычных реакций пермутирования, где катион коллоида обменивается на катион растворенной соли, здесь анион коллоида обменивается на анион растворенной кислоты. Уравнения (4), (5) и (7) были подвергнуты опытной проверке и оказались вполне применимыми, как это легко видеть из приводимых ниже таблиц, содержащих цифровой материал, полученный при изучении явлений сорбции кислот черным анилином.

Предварительно, рядом опытов было установлено, что равновесие в системе черный анилин плюс раствор кислоты достигается через сутки.

I. 1,6059 г черного анилина и 209,4 мл 0,1 н. раствора серной кислоты.

Через сутки: 25 мл раствора кислоты — 13,50 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через два дня: 25 мл » » — 13,52 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

II. 1,6060 г черного анилина и 209 мл 0,1 н. раствора HCl.

Через сутки: 25 мл раствора кислоты — 14,93 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через два дня: 25 мл » » — 14,95 » 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через три дня: 25 мл » » — 15,00 » 1,1221 0,1 н. NaOH.

III. 1,6450 г черного анилина и 214,5 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты.

Через сутки: 25 мл раствора кислоты — 22,76 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через два дня: 25 » » » — 22,73 » 1,1221 0,1 н. NaOH.

Точно также предварительные опыты показали, что реакция черный анилин плюс раствор кислоты является обратимым процессом: система приходит к одному и тому же состоянию равновесия независимо от того, поглощает ли черный анилин кислоту из раствора или же отдает ее в раствор.

I. Черного анилина — 2,0937 г.

H₂SO₄ — раствора 1,0660—0,1 н. — 194,0 мл

Воды — 12,5 »

Воды в черном анилине — 0,5 »

H₂SO₄ 0,1 н. 207,0 мл

Через один день: 25 мл раствора — 13,50 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через два дня: 25 » » — 13,52 » 1,1221 0,1 н. NaOH.

II. Черного анилина — 2,0132 г.

H₂SO₄ — раствора 1,0402—0,5 н. — 38,75 мл

Воды — 61,44 »

Воды в черном анилине — 0,47 »

H₂SO₄ 0,2 н. 100,66 мл

Через один день: прилито 100,66 мл воды.

Через два дня: 25 мл раствора — 13,53 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

III. Черного анилина — 2,0862 г.

HCl — раствора 1,0211—0,1 н. — 204,33 мл

Воды — 3,81 »

Воды в черном анилине — 0,48 »

208,62 мл

Через три дня: 25 мл раствора — 15,1 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

IV. Черного анилина — 2,2457 г.

HCl — раствора 1,0036 0,5 н. — 44,75 мл

Воды — 67,01 »

Воды в черном анилине — 0,52 »

HCl 0,2 н. — 112,28 мл

Через один день: прилито 112,28 мл воды.

Через два дня: 25 мл раствора — 15,07 мл 1,1221 0,1 н. NaOH.

Через 10 дней: 25 мл раствора — 15,16 » 1,1221 0,1 н. NaOH.

Результаты исследования сорбции соляной кислоты черным анилином персульфатным приведены в табл. 10.

Таблица 10

Персульфат-черный + HCl; V=100 мл (рис. 11, кривая 1)

№ опыта	c ₀	m	c ₁	c ₂	Вычисл. по ф-ле c ₂ = kc ₁ + $\frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %	c ₂ вычисл. по ф-ле $\frac{1}{c_2 = kc_1 + \frac{\sigma}{1 + \sigma_1 c_1}}$	Δ в %
					c ₂ Генри	c ₂ химич.	c ₂ суммарн.			
					1	0,01	0,1704			
2	0,03	0,3246	0,0168	4,067	0,0445	4,024	4,068	0,0	4,06	0,0
3	0,05	0,5455	0,02659	4,291	0,07046	4,158	4,228	1,5	4,29	0,0
4	0,07	0,6919	0,03972	4,376	0,1053	4,239	4,344	0,7	4,606	5,0
5	0,09	0,8236	0,05341	4,442	0,1415	4,283	4,425	0,4	4,82	7,8
6	0,13	1,2939	0,07080	4,575	0,1876	4,414	4,602	0,6	5,01	8,7
7	0,16	1,4166	0,09426	4,640	0,2498	4,414	4,664	0,5	5,24	10,0
8	0,20	1,5881	0,1250	4,720	0,3312	4,414	4,745	0,5	5,496	14,0

В уравнении Фройндлиха $k = 7,527$ и $\frac{1}{p} = 0,1574$.

k из опытов 8 и 7 — 2,60

k " " 8 и 6 — 2,67

k " " 7 и 6 — 2,70

Среднее — 2,65

$\sigma = 2697$; $\sigma_1 = 611$; $\frac{1000\sigma_1}{\sigma} = 226,6$ — эквивалент черного анилина;

$\frac{M}{E} = \frac{724,4}{226,6} = 3,2$, т. е. одна молекула черного анилина соединяется в пределе с 3,2 молекулы хлористого водорода.

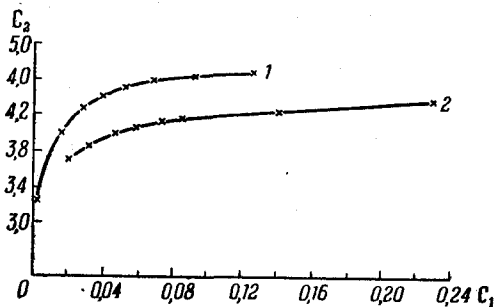


Рис. 11.

Таким образом, три изученных черных анилина дали различные величины для постоянных σ и σ_1 ; на величине этих постоянных сказалось

Таблица 11
 Бихромат-черный + HCl (рис. 11, кривая 2); V = 100 мл

№ опыта	c ₀	m	c ₁	c ₂	Вычисл. по ф-ле c ₂ = kc ₁ + $\frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %
					c ₂ Генри	c ₂ химич.	c ₂ суммарн.	
1	0,03	0,2320	0,02132	3,741	0,0286	3,713	3,742	0,0
2	0,05	0,4380	0,03321	3,833	0,0445	3,788	3,8325	0,0
3	0,07	0,5568	0,04758	4,0265	0,0638	3,831	3,895	3,2
4	0,09	0,7570	0,05945	4,0356	0,0797	3,852	3,932	2,5
5	0,11	0,9198	0,07188	4,1443	0,0963	3,930	4,026	2,8
6	0,13	1,0789	0,08494	4,1760	0,1138	3,930	4,044	3,1
7	0,20	1,4064	0,1404	4,2380	0,1882	3,930	4,118	2,8
8	0,30	1,6158	0,2295	4,361	0,3075	3,930	4,238	2,8

Содержание воды в этом черном анилине — 27,6%

k из опытов 8 и 7 — 1,38

k " " 8 и 6 — 1,28

k " " 8 и 5 — 1,37

Среднее — 1,34

$$\sigma = 3101,5; \quad \sigma_1 = 788,5; \quad \frac{1000 \sigma_1}{\sigma} = 254 \text{ — эквивалент черного анилина;}$$

$$\frac{M}{E} = \frac{724,4}{254} = 2,85, \text{ т. е. одна молекула черного анилина соединяется с 2,85 мол. HCl.}$$

влияние способа получения черного анилина (персульфатный и бихроматный), и его истории (бихроматный водный и высушенный). Эти три препарата черного анилина и должны показывать различия коллоидного характера; это вытекает само собой из всех наших знаний о гелях и их свойствах. Следовательно, постоянные σ и σ_1 являются величинами, характеризующими природу коллоида.

Отношение этих величин имеет химическое значение, как было показано выше, и позволяет определить химический эквивалент геля. В данном случае три опыта привели к трем величинам для эквивалента черного анилина: 1) 226,6, 2) 254 и 3) 232, средняя величина — 238. Деля молекулярный вес черного анилина, данный Willstätter и Dorogi, на этот эквивалент, получаем 3,04; это значит, что при образовании хлористоводородной соли черного анилина одна его молекула соединяется с тремя молекулами хлористого водорода, как это и было установлено аналитически Willstätter и Dorogi¹.

Растворяющая способность черных анилинов по отношению к хлористому водороду различна и зависит от способа получения. Персульфат-черный обладает более высокой способностью растворять хлористый водород; коэффициент распределения для него был найден равным 2,65, т. е. значительно больший, чем для бихромат-черного.

Обезвоживание черного анилина, если судить только по приведенным опытам, не сказывается на его способности растворять хлористый водород; для бихромат-черного водного k найдена равной 1,34, а для сухого 1,24; разницу эту надо признать небольшой, если принять во внимание ошибки опытов и те колебания, которые показывают величины для коэффициента распределения в одной и той же серии опытов; таким обра-

¹ Ber. 42, 2163 (1909).

зом, коэффициенты распределения бихромат-черного можно признать одинаковыми.

Таблица 12

Бихромат-черный сухой + HCl (рис. 12, кривая 1); V = 100 мл

№ опыта	c ₀	m	c ₁	c ₂	Вычисл. из ф-лы c ₂ = kc ₁ + $\frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %	σ ₁
					c ₂ Генри	c ₂ химич.	c ₂ суммарн.		
1	0,03	0,2327	0,02085	3,932	0,0269	3,916	3,943	0,2	515,0
2	0,05	0,4422	0,03202	4,66	0,0413	4,037	4,078	0,3	514,7
3	0,07	0,5494	0,04708	4,172	0,0607	4,114	4,172	0,0	513,4
4	0,09	0,7533	0,05812	4,232	0,07497	4,145	4,220	0,3	511,5
5	0,13	1,0992	0,08241	4,303	0,1063	4,185	4,291	0,9	508,2
6	0,16	1,2572	0,1044	4,422	0,1347	4,300	4,435	0,3	503,2
7	0,40	2,0079	0,3067	4,645	0,5956	4,300	4,496	1,1	514,2
8	0,50	2,3265	0,3888	4,780	0,5016	4,300	4,802	0,4	511,2
9	0,60	2,5010	0,4795	4,818	0,6186	4,300	4,919	2,0	521,7
10	0,70	2,7987	0,5612	4,900	0,7240	4,300	5,024	1,2	516,8

k из опытов 10 и 7 — 1,23

k " " 10 и 6 — 1,17

k " " 10 и 5 — 1,31

Среднее — 1,24

Среднее для σ₁ = 513; σ = 2198; $\frac{1000 \sigma_1}{\sigma} = 233$ — эквивалент черного анилина, следовательно, $\frac{M}{E} = \frac{724,4}{233} = 3,1$, т. е. одна молекула черного анилина соединяется с тремя молекулами HCl.

Постоянные уравнения (5) имеют вполне определенное физическое и химическое значение, что одно уже позволяет считать это уравнение вполне пригодным для случаев химической сорбции коллоидами растворенных веществ. Однако не менее ясно о том же говорят хорошие совпадения найденных и вычисленных величин для c₂ даже в тех случаях, когда для постоянных σ и σ₁ значения вычисляются из первых двух опытов (табл. 10, 11 и 12); если же взять среднюю величину для табл. 13, то совпадение рассматриваемых величин становится еще лучше. Наконец, о пригодности формулы (5) говорит и устойчивость постоянной (табл. 11).

Отношение бихромат-черного к уксусной кислоте можно видеть из данных табл. 14. Числа этой таблицы говорят, что уксусная кислота сорбируется черным анилином значительно слабее, чем сильно диссоциированные минеральные кислоты; иначе говоря, соли черного анилина и уксусной кислоты значительно легче под-

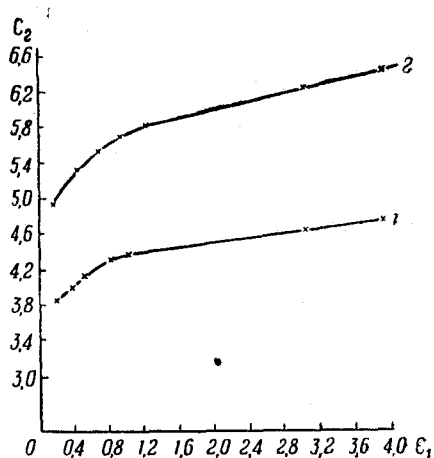


Рис. 12.

даются гидролитическому расщеплению, чем соли хлористоводородной и серной кислот. Предел сорбции в этом случае достигается при более вы-

Таблица 13

Персульфат-черный + H₂SO₄ (рис. 12, кривая 2)

№ опыта	c ₀	m	c ₁	c ₂	Вычисл. по ф-ле $c_2 = kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %
					c ₂ Генри	c ₂ химич.	c ₂ сумм. арн.	
1	0,03	0,3521	0,01257	4,951	0,0303	4,919	4,919	0,04
2	0,03	0,2576	0,01683	5,112	0,04056	5,071	5,112	0,0
3	0,05	0,5360	0,02244	5,142	0,05408	5,187	5,241	1,8
4	0,09	0,8475	0,04493	5,318	0,1083	5,371	5,479	2,9
5	0,11	1,0145	0,05397	5,523	0,1301	5,404	5,534	0,2
6	0,13	1,1170	0,0680	5,550	0,1639	5,438	5,602	0,9
7	0,16	1,2220	0,09022	5,710	0,2174	5,570	5,787	1,3
8	0,20	1,3418	0,1215	5,850	0,2930	5,570	5,863	0,2
9	0,40	1,5188	0,3046	6,278	0,734	5,570	6,304	0,4
10	0,50	1,6704	0,3916	6,490	0,944	5,570	6,514	0,4

k из опытов 10 и 7 — 2,50
 k " " 10 и 8 — 2,40
 k " " 10 и 9 — 2,43
 k " " 9 и 8 — 2,33

Среднее — 2,41

$\sigma = 3347$; $\sigma_1 = 601$; $\frac{1000\sigma_1}{\sigma} = 179,5$ — эквивалент черного анилина; $\frac{M}{E} = \frac{724,4}{179,5} = 4,03$, т. е. одна молекула черного анилина соединяется с двумя молекулами H₂SO₄

сокой концентрации уксусной кислоты (c₀ = 1,80 и c₁ = 1,511), чем это имеет место для хлористоводородной (c₀ = 0,16 и c₁ = 0,1044) и серной кислот (c₀ = 0,16 и c₁ = 0,09022).

Таблица 14

Бихромат-черный (50,8% воды) + уксусная кислота (рис. 13, кривая 1)

№ опыта	c ₀	m	c ₁	c ₂	Вычисл. из ф-лы $c_2 = kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %	σ ₁
					c ₂ Генри	c ₂ хи мич.	c ₂ суммарн.		
1	0,04	0,5659	0,03445	0,9811	0,0344	0,948	0,983	0,2	20,77
2	0,06	0,7777	0,05056	1,2138	0,0506	1,166	1,2166	0,2	20,77
3	0,12	1,1238	0,1009	1,6995	0,1010	1,544	1,645	3,1	19,64
4	0,18	1,5262	0,1507	1,9178	0,1510	1,730	1,851	1,8	20,14
5	0,25	1,7976	0,2117	2,1306	0,2120	1,761	2,073	2,7	20,00
6	0,50	2,6120	0,4331	2,5620	0,433	2,078	2,511	2,0	20,14
7	1,20	5,3788	1,0298	3,165	1,030	2,186	3,216	1,5	21,92
8	1,40	6,0940	1,1934	3,390	1,193	2,200	3,393	0,1	21,53
9	1,80	7,5540	1,5110	3,827	1,511	2,280	3,791	0,9	20,75
10	2,00	8,3520	1,6746	3,896	1,674	2,280	3,955	1,4	21,92

k из опытов 10 и 8 — 1,05
 k " " 10 и 7 — 1,13
 k " " 10 и 6 — 1,07

Среднее — 1,00

Среднее для $\sigma_1 = 20,54$; $\sigma = 47,00$; $\frac{1000\sigma_1}{\sigma} = 435$ — эквивалент черного анилина; $\frac{M}{E} = \frac{724,4}{435} = 1,9$ или 2, т. е. одна молекула черного анилина соединяется с двумя молекулами уксусной кислоты.

Результаты опытов сорбции бихромат-черным азотной кислоты приведены в табл. 15. Взятая для опытов азотная кислота не содержала галоидов, а ее водные растворы были освобождены от окислов азота продолжительным продуванием воздуха. Числа табл. 15 показывают, что при

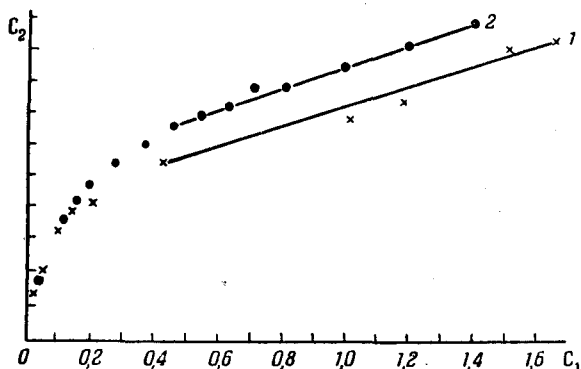


Рис. 13.

Таблица 15

Бихромат-черный безводный + HNO₃; V = 100 мл

№ опыта	m	c ₀	c ₁	c ₂	№ опыта	m	c ₀	c ₁	c ₂
1	0,2558	0,03	0,0206	3,655	4	1,4547	0,20	0,1414	4,026
2	0,4440	0,05	0,0331	3,802	5	2,5684	0,50	0,3974	3,994
3	0,7578	0,10	0,0703	3,917	6	3,1192	0,60	0,4766	3,956

действию растворов азотной кислоты на бихромат-черный имеет место только явление химической сорбции согласно уравнению:

$$c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1};$$

явления сорбции растворения по закону Генри совсем не наблюдается, и изотерма быстро переходит в прямую, параллельную оси абсцисс (рис. 14), т. е. c₂ становится постоянной величиной, показывающей лишь

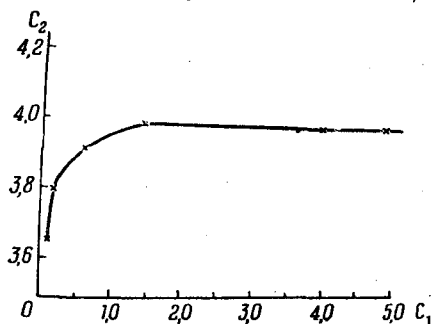


Рис. 14.

неправильные колебания в пределах ошибок опыта около средней величины 3,973 (из опытов 3, 4, 5 и 6). Как выше было показано, эта величина представляет отношение постоянных уравнения $\sigma : \sigma_1$; если обратную величину этой дроби умножить на 1000, то получится эквивалент черного

анилина; в данном случае он равняется 251, т. е. имеет ту же величину, какая была найдена при сорбции черным анилином хлористого водорода. Деля молекулярный вес черного анилина 724 на 251, находим 2,9; это значит, что при образовании азотнокислой соли, так же как и при образовании хлористоводородной соли, одна молекула черного анилина соединяется с тремя молекулами азотной кислоты.

Щавелевая кислота сорбируется черным анилином очень жадно, так что предел сорбции достигается при концентрации раствора (c_1) 0,035, т. е. при более низком содержании кислоты в растворе, чем это имело место при сорбции хлористого водорода, азотной и серной кислот. Ход сорбции щавелевой кислоты приведен в табл. 16.

Таблица 16*
Бихромат-черный + щавелевая кислота

c_0	m	c_1	c_2
0,03	0,2035	0,0157	7,03
0,06	0,3061	0,0357	7,93
0,08	9,4074	0,0476	7,95
0,10	0,4978	0,0606	7,92
0,20	0,9989	0,1174	8,31

* З. И. Возжинская. Сборник Ин-та им. Карпова, № 1, стр. 77.

Если для предела сорбции щавелевой кислоты $\sigma : \sigma_1$ взять среднюю из четырех опытов 8,03 и вычислить из этой величины эквивалент черного по отношению к щавелевой кислоте, то получится 124; следовательно, молекула черного анилина соединяется с $724 : 124 = 5,9$ эквивалентами, т. е. с тремя молекулами щавелевой кислоты.

Результаты изучения сорбции черным анилином монохлоруксусной кислоты приведены в табл. 17.

Таблица 17*
Бихромат-черный + монохлоруксусная кислота; $V = 100$ мл

№ опыта	c_0	m	c_1	c_2	Вычисл. по ф-ле $kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$			Δ в %	σ
					c_2 Генри	c_2 химич.	c_2 суммарн.		
1	0,03	0,5121	0,01634	2,67	0,0564	2,620	2,676	0,2	500
2	0,06	0,6894	0,03748	3,27	0,1293	3,198	3,327	1,7	490
3	0,12	1,1189	0,07664	3,88	0,2644	3,504	3,768	2,9	530
4	0,18	1,3764	0,1245	4,03	0,4295	3,631	4,060	0,7	502
5	0,25	1,5473	0,1821	4,38	0,6282	3,698	4,326	1,1	505
6	0,30	1,8912	0,2156	4,46	0,7438	3,721	4,465	0,1	502
7	0,40	2,2365	0,2923	4,82	1,008	3,755	4,763	1,2	503
8	0,50	2,7553	0,3629	4,97	1,252	3,765	5,017	0,9	495
9	0,80	3,4373	0,6007	5,79	2,072	3,805	5,877	1,4	485

k из опытов 9 и 8 — 3,45

k " " 9 и 6 — 3,45

k " " 8 и 6 — 3,46

Среднее $\sigma = 501$. Из опытов 1 и 2 $\sigma_1 = 130$; $\frac{1000 \sigma_1}{\sigma} = 258$; $\frac{M}{E} = \frac{724,4}{258} = 2,8$, т. е. 3.

* З. И. Возжинская. Сборник Ин-та им. Карпова, № 1, стр. 77.

Данные табл. 17 показывают, что черный анилин сорбирует монохлоруксусную кислоту и физически, согласно закону Генри, и химически с образованием соли определенного состава — молекула черного анилина соединяется с тремя молекулами монохлоруксусной кислоты. И этот случай сорбции дает вполне убедительное доказательство приложимости формулы химической сорбции; постоянная σ показывает неправильные и притом небольшие колебания около средней величины; вычисленные по этой формуле величины для c_2 хорошо совпадают с найденными — максимальное отклонение составляет 3%.

Необходимо отметить, что сорбция монохлоруксусной кислоты по закону Генри выражается относительно большими числами; коэффициент распределения k в этом случае в три с половиной раза превышает ту же величину для уксусной кислоты, значительно больше этой же величины для серной и соляной кислот. Это явление может быть объяснено тем, что способность растворяться в аминопроизводных у органических галоидных соединений выражена более ярко, чем у незамещенных галоидом тех же соединений.

Все сказанное выше о сорбции черным анилином кислот позволяет прийти к заключению, что получаемые при этом цифры дают возможность определять состав образующихся солей с большой точностью на основании отношения постоянных σ и σ_1 . Пригодность химической точки зрения на явления сорбции для решения таких вопросов особенно ярко выступает при рассмотрении результатов сорбции черным анилином иода, каковые результаты даны в табл. 18.

Таблица 18
Бихромат-черный + иод; $V = 100$ мл

№ опыта	c_0	m	c_1	c_2
1	0,050	0,4166	0,022	13,3
2	0,075	0,4640	0,038	15,9
3	0,10	0,5318	0,053	17,4
4	0,13	0,7629	0,067	16,5
5	0,15	0,7917	0,082	17,1
6	0,20	0,8333	0,130	16,95
7	0,25	1,1609	0,146	17,8
8	0,362	1,1921	0,257	17,5
9	0,300	0,9863	0,217	16,9

Для этих опытов был взят раствор иода в иодистом калии. Предварительными опытами было установлено, что иодистый калий совершенно не сорбируется черным анилином.

1,0884 г бихромат-черного взбалтывали с 200 мл раствора иодистого калия 0,1 н. 25 мл исходного раствора отвечали 48,78 мл раствора AgNO_3 . После взбалтывания с черным анилином 25 мл раствора отвечали 48,83 мл AgNO_3 .

Предварительными опытами была также доказана обратимость сорбции иода черным анилином.

I. 1,0245 г бихромат-черного, 100 мл раствора иода 2,672 0,1 н. и 100 мл воды; через пять дней 50 мл раствора потребовали 30,33 мл раствора тиосульфата 0,1 н.

II. 1,0182 г бихромат-черного и 100 мл раствора иода 2,672 0,1 н.; через три дня прилито 100 мл воды; через два дня 50 мл раствора потребовали 30,30 мл раствора тиосульфата 0,1 н.

Числа табл. 18 позволяют определить состав соединения, образуемого черным анилином с иодом. Средняя величина для c_2 из опытов 3—9 составляет 17,1 и равна отношению постоянных σ и σ_1 ; из этого отношения

легко вычисляется эквивалент черного анилина по отношению к иоду, а именно, $\frac{1000\sigma_1}{\sigma}$; он равен 58,4; отсюда же следует, что одна молекула черного анилина соединяется с 12 атомами иода ($724,4 : 58,4 = 12,4$); это значит, что каждый хиноидный атом азота присоединяет два атома иода. Такого характера соединения, содержащие два атома галоида при азоте амина, были получены А. Hantzsch¹ для третичных аминов; соединения эти были выделены в кристаллическом состоянии и анализированы: $(\text{CH}_3)_3 \text{NBr}_2$ и $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}_2$; соединения эти оказались малоустойчивыми и распадались с отщеплением брома.

Еще более интересные результаты дали опыты сорбции черным анилином смеси двух кислот — результаты, достаточно убедительно показывающие приложимость химической точки зрения на явления сорбции растворенных веществ гелями с ясно выраженным характером кислоты или основания.

Эти опыты производились следующим образом. К навеске черного анилина приливали воды (содержавшаяся в черном вода принималась в расчет), одну из кислот в такой концентрации, чтобы сорбция достигла предела, и затем раствор другой кислоты; смесь время от времени взбалтывали в течение двух суток, после чего раствор подвергали анализу; 25 мл титровались 0,1 н. раствором щелочи для определения общей кислотности, а 25 мл анализировались по Фольгардту для определения содержания галоидоводородной кислоты. Результаты сорбции смеси уксусной и хлористоводородной кислот бихромат-черным даны в табл. 19, 20, 21.

Таблица 19

Бихромат-черный + HCl + уксусная кислота; V = 100 мл

№ опыта	<i>m</i>	c_a HCl	c_a уксусная к-та	c_1 HCl	c_1 уксусная к-та	c_2 HCl	c_2 уксусная к-та
1	1,1178	0,05	0,1	0,0114	0,0978	3,45	0,197
2	1,1276	0,05	0,2	0,0117	0,1961	3,40	0,346
3	1,1236	0,05	0,4	0,0116	0,3456	3,41	0,484
9	1,1218	0,05	1,0	0,0114	0,9931	3,44	0,620

Данные табл. 19 показывают, что даже при очень низкой концентрации хлористого водорода в растворе (около 0,01 н.) уксусная кислота сорбируется черным анилином в незначительных количествах, причем последние являются функцией концентрации уксусной кислоты в растворе. Из чисел

Таблица 20

Бихромат-черный + HCl + уксусная кислота; V = 100 мл

№ опыта	<i>m</i>	c_a HCl	c_a уксусная к-та	c_1 HCl	c_1 уксусная к-та	c_2 HCl	c_2 уксусная к-та
1	1,0100	0,1	0,4	0,0574	0,3994	4,217	0,0
2	1,0150	0,1	0,6	0,0575	0,5993	4,189	0,0
3	1,0140	0,1	0,8	0,0574	0,7996	4,193	0,0
4	1,0140	0,1	1,0	0,0575	0,9994	4,193	0,0
5	1,0140	0,1	1,2	0,0577	1,1999	4,171	0,0
6	1,0110	0,1	1,4	0,0579	1,3987	4,154	0,0
7	1,0120	0,1	1,6	0,0580	1,604	4,150	0,0

¹ Бер. 38, 2154 (1905).

табл. 20 видно, что при концентрации соляной кислоты в 0,05 — 0,06 н. в момент равновесия уксусная кислота сорбируется лишь в ничтожных количествах черным анилином и для c_2 HCl получается практически постоянная величина с едва заметным ходом в сторону уменьшения по мере возрастания в растворе концентрации уксусной кислоты. При еще более высокой концентрации соляной кислоты в момент равновесия (около 0,1 н.) уксусная кислота совершенно не сорбируется черным анилином и для c_2 HCl получается вполне постоянная величина без признаков хода, как это можно легко усмотреть из данных табл. 21.

Таблица 21

Бихромат-черный + HCl + уксусная кислота; V = 100 мл

№ опыта	<i>m</i>	c_0 HCl	c_0 уксусная к-та	c_1 HCl	c_1 уксусная к-та	c_2 HCl	c_2 уксусная к-та
1	1,0115	0,15	0,2	0,1007	0,2002	4,86	0,0
2	1,0115	0,15	0,4	0,1007	0,4003	4,86	0,0
3	1,0130	0,15	0,6	0,1006	0,6003	4,84	0,0
4	1,0140	0,15	0,8	0,1006	0,8004	4,84	0,0
5	1,0110	0,15	1,0	0,1007	1,005	4,86	0,0
6	1,0120	0,15	1,2	0,1007	1,206	4,85	0,0
7	1,0125	0,15	1,4	0,1007	1,403	4,85	0,0
8	1,0120	0,15	1,6	0,1007	1,603	4,85	0,0

Необходимо также отметить, что в присутствии хлористого водорода бихромат-черный не сорбирует уксусной кислоты согласно закону Генри.

При одновременном присутствии в растворе двух жадных кислот, как соляная и азотная, черный анилин поглощает обе кислоты, причем количества поглощенных кислот (величины c_2) определяются уравнением (7), как это показывают числа табл. 22, в которой приведены результаты сорбции бихромат-черным смеси соляной и азотной кислот. Самой низкой начальной концентрацией соляной и азотной кислот была 0,05 н., а в сумме 0,1 н., так как при этой концентрации сорбция черным анилином кислот достигает своего предела, а это обстоятельство является необходимым условием приложимости уравнения (7). При постановке опытов к навеске черного анилина приливали рассчитанное количество воды, причем содержащаяся в черном вода принималась в расчет, затем азотную и, наконец, соляную кислоту. Смеси в склянках с притертыми пробками взбалтывались от руки в течение трех дней, а на четвертый день для каждого опыта 25 мл раствора титровались 0,1 н. раствором едкого натра, а другая 25 мл — 0,05 н. раствором азотнокислого серебра для определения содержания в растворе хлористого водорода; концентрация азотной кислоты находилась по разности двух титрований.

Числа табл. 22 показывают вполне удовлетворительную выдержанность постоянной уравнения (7), несмотря на изменение концентраций кислот в довольно широких границах. Достойно быть отмеченным и то обстоятельство, что предел сорбции смеси кислот имеет ту же величину, какая была получена раньше для каждой из кислот в отдельности; следовательно, и в этих опытах черный анилин показал тот же эквивалент по отношению к смеси азотной и соляной кислот.

Серия опытов, в которых менялась лишь концентрация азотной кислоты, концентрация же соляной оставалась без изменения, привела к той же самой константе равновесия.

¹ Г. Л. Стадников и Э. Ф. Бергман. Сборник работ Ин-та им. Карпова, № 1, стр. 26.

Бихромат-черный + HCl + HNO₃; V = 100 мл

№ опыта	<i>m</i>	<i>c</i> ₀ HCl	<i>c</i> ₀ HNO ₃	<i>c</i> ₁ HCl	<i>c</i> ₁ HNO ₃	<i>c</i> ₂ HCl	<i>c</i> ₂ HNO ₃	Σc_2	<i>K</i>
1	0,8975	0,05	0,05	0,03376	0,03010	1,809	2,217	4,03	1,4
2	1,1973	0,07	0,07	0,04813	0,04411	1,825	2,162	3,99	1,3
3	1,7755	0,09	0,09	0,0598	0,0481	1,701	2,360	4,06	1,7
4	2,1838	0,12	0,12	0,0807	0,0704	1,799	2,271	4,07	1,5
5	2,4590	0,15	0,15	0,1073	0,0939	1,736	2,281	4,02	1,5
6	2,6210	0,20	0,20	0,1537	0,1392	1,766	2,319	4,08	1,4
7	2,8765	0,30	0,30	0,2457	0,2333	1,887	2,319	4,21	1,3
Среднее						1,789	2,275	4,06	1,4

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = 4,06; \quad \frac{1000 \sigma_1}{\sigma} = 246 \text{ — эквивалент черного; } \frac{M}{E} = \frac{724,4}{246} = 2,94, \text{ т. е. } 3.$$

Полную приложимость уравнения (7) доказали и опыты сорбции смеси азотной и бромистоводородной кислот¹. Эти опыты не только подтвердили полную приложимость уравнения (7), но и показали, что учение об электролитической диссоциации не может быть приведено в согласие с наблюдениями над явлениями сорбции у коллоидов.

Результаты, полученные при изучении сорбции смеси азотной и бромистоводородной кислот треххиноидным черным анилином, высушенным над серной кислотой, собраны в табл. 23 и 24.

Повышенное значение величины Σc_2 в табл. 23 и 24 объясняется

Таблица 23

V = 100 мл; t = 10°

№ опыта	<i>m</i>	<i>c</i> ₀ HBr	<i>c</i> ₀ HNO ₃	<i>c</i> ₁ HBr	<i>c</i> ₁ HNO ₃	<i>c</i> ₂ HBr	<i>c</i> ₂ HNO ₃	Σc_2	<i>K</i>
1	1,0167	0,05	0,05	0,02664	0,02758	2,30	2,20	4,50	0,92
2	1,8318	0,05	0,10	0,0218	0,04535	1,54	2,98	4,52	0,93
3	2,3688	0,05	0,15	0,0221	0,0709	1,18	3,34	4,52	0,88
4	2,9178	0,05	0,20	0,02176	0,09424	0,967	3,62	4,59	0,87
5	3,8931	0,05	0,30	0,0222	0,1486	0,714	3,82	4,53	0,80
Среднее								4,53	0,88

Таблица 24

V = 100 мл; t = 10°

№ опыта	<i>m</i>	<i>c</i> ₀ HBr	<i>c</i> ₀ HNO ₃	<i>c</i> ₁ HBr	<i>c</i> ₁ HNO ₃	<i>c</i> ₂ HBr	<i>c</i> ₂ HNO ₃	Σc_2	<i>K</i>
1	1,4815	0,07	0,07	0,03545	0,03655	2,33	2,26	4,59	0,94
2	1,9475	0,07	0,10	0,03254	0,04746	1,92	2,70	4,62	0,96
3	2,3612	0,07	0,15	0,0355	0,0743	1,46	3,20	4,66	1,04
4	2,8627	0,07	0,20	0,0359	0,1004	1,19	3,44	4,63	1,03
5	3,3510	0,07	0,20	0,0281	0,0874	1,25	3,36	4,61	0,87
Среднее								4,62	0,97

окисляющим действием азотной кислоты на черный анилин: растворы окрашены в желтый цвет и издают запах хинона.

Величина постоянной K в обеих таблицах выдерживается очень хорошо; однако она сильно отличается от этой же величины для смеси соляной и азотной кислот.

Если бы величина постоянной уравнения

$$\frac{c_2}{c_1} = K \frac{c_2'}{c_1'}$$

зависела только от жадности кислот, определяемой степенью их диссоциации в растворах, то надо было бы ожидать, что одинаково жадные кислоты, как соляная и азотная или бромистоводородная и азотная, будут адсорбироваться черным анилином в одинаковой мере, и значения для постоянной K будут колебаться около единицы. Однако результаты опытов не подтверждают этого заключения. Вместо близкой к единице величины для K в опытах адсорбции смеси соляной и азотной кислот свежеприготовленным черным анилином получена для постоянной величина, в среднем равная 2. Характерно, что эта величина меняется для черных анилинов различной обработки; для регенерированных черных анилинов эта постоянная имеет меньшее значение (см. ниже). Отсюда необходимо сделать вывод, что адсорбция кислот из их смеси черным анилином, а следовательно, и величина постоянной K , определяется не только степенью диссоциации взятых кислот, но и природой коллоида. В самом деле, взятые нами кислоты — азотная и соляная — при наших разведениях диссоциированы в одинаковой степени, между тем черный анилин адсорбирует азотную кислоту сильнее, чем соляную.

Если же принять во внимание случай сорбции черным анилином смеси бромистоводородной и азотной кислот, где бромистоводородная кислота, которая по степени диссоциации не отличается от хлористоводородной, адсорбируется сильнее азотной, то надо прийти к выводу, что в явлениях сорбции черным анилином кислот из их смеси степень диссоциации играет подчиненную роль, главную же роль играет природа коллоида. Отсюда уже следует, что постоянная K есть коэффициент распределения химической адсорбционной способности коллоида между двумя адсорбируемыми кислотами.

Но кроме природы адсорбирующего коллоида, в этих случаях химической адсорбции играет роль и химическая природа кислоты, которую нельзя охарактеризовать исчерпывающим образом одной лишь константой диссоциации. Это ясно из той аналогии, которая наблюдается между описанными явлениями сорбции и присоединением галоидоводородов к олефинам.

По существу в сорбции хлороводорода или бромоводорода и азотной кислоты черным анилином мы имеем процесс присоединения этих кислот к черному анилину за счет ненасыщенных атомов азота. И здесь оказывается, что адсорбционная способность черного анилина более ярко выражена по отношению к бромистому водороду, чем по отношению к хлористому водороду. Вполне аналогично этому и олефины присоединяют по месту двойной связи легче бромистый водород, чем хлористый водород.

Сорбционная способность черного анилина по отношению к смеси двух определенных кислот не является чем-то постоянным, но меняется в зависимости от условий получения черного анилина. Это видно из результатов опытов с черным анилином: 1) полученным непосредственно бихроматным способом, 2) первый раз регенерированным из смеси солей и 3) вторично регенерированным из солей. Соответствующий цифровой ма-

Бихромат; $V = 100$ мл

№ опыта	m	c_0 HCl	c_0 HNO ₃	c_1 HCl	c_1 HNO ₃	c_2 HCl	c_2 HNO ₃	Σc_2	K
1	0,9522	0,05	0,05	0,0264	0,0320	2,47	1,87	4,34	1,78
2	1,0489	0,05	0,07	0,0264	0,0490	2,25	2,00	4,25	2,07
3	1,1949	0,05	0,09	0,0266	0,0632	1,95	2,24	4,19	2,07
4	1,2618	0,05	0,12	0,0287	0,0892	1,67	2,44	4,11	2,12
5	1,7891	0,05	0,20	0,0280	0,1450	1,229	3,074	4,30	2,06
6	1,5583	0,08	0,05	0,0466	0,01878	1,181	2,00	4,18	2,29
7	1,8174	0,08	0,08	0,0492	0,03417	1,700	2,521	4,22	2,13
8	2,0371	0,08	0,12	0,0534	0,0606	1,370	2,92	4,29	1,90
9	2,4710	0,08	0,15	0,0521	0,0741	1,124	3,072	4,196	1,92
10	2,9346	0,08	0,20	0,0529	0,1017	0,924	3,350	4,274	2,00
11	1,0533	0,10	0,05	0,06624	0,03856	3,205	1,086	4,29	1,72
12	1,2130	0,10	0,07	0,0622	0,0544	3,12	1,29	4,41	2,11
13	1,4114	0,10	0,09	0,0592	0,0694	2,89	1,456	4,35	2,30
14	2,0879	0,10	0,20	0,0655	0,1434	1,65	2,71	4,36	1,74
Среднее								4,25	2,01

Таблица 26

Высушенный при 100° бихромат-черный анилин; $V = 100$ мл

№ опыта	m	c_0 HCl	c_0 HNO ₃	c_1 HCl	c_1 HNO ₃	c_2 HCl	c_2 HNO ₃	Σc_2	K
1	0,9534	0,05	0,05	0,0326	0,0258	1,82	2,52	4,34	1,87
2	1,0646	0,07	0,05	0,0477	0,0256	2,09	2,28	4,36	2,04
3	1,1682	0,09	0,05	0,062	0,0267	2,39	1,95	4,34	1,93
4	1,3474	0,12	0,05	0,0844	0,0268	2,64	1,72	4,36	2,05
5	1,5000	0,15	0,05	0,1072	0,0272	2,88	1,52	4,70	2,07
6	1,7246	0,20	0,05	0,1444	0,0273	3,22	1,31	4,53	2,70
Среднее								4,39	2,01

Таблица 27

Впервые регенерированный черный анилин; $V = 100$ мл

№ опыта	m	c_0 HCl	c_0 HNO ₃	c_1 HCl	c_1 HNO ₃	c_2 HCl	c_2 HNO ₃	Σc_2	K
1	1,0023	0,05	0,05	0,0370	0,0304	1,297	1,955	3,252	1,84
2	1,3657	0,07	0,05	0,0436	0,0307	1,937	1,414	3,351	1,97
3	1,7030	0,09	0,05	0,0575	0,0263	1,911	1,402	3,313	1,63
4	2,0654	0,12	0,05	0,0761	0,0242	2,126	1,250	3,376	1,84
5	2,7175	0,15	0,05	0,0877	0,0217	2,294	1,041	3,335	1,86
Среднее								3,33	1,83

териал приведен в таблицах 25 (бихромат-черный воздушно-сухой), 26 (высушенный при 100°), 27 и 28 (впервые регенерированный черный), 29 (вторично регенерированный).

Интересные результаты были получены при исследовании сорбции черным анилином смеси двух органических кислот.

При действии на черный анилин смеси щавелевой и уксусной кислот

Таблица 28

Впервые регенерированный черный анилин; $V = 100$ мл

№ опыта	m	c_0 HCl	c_0 HNO ₃	c_1 HCl	c_1 HNO ₃	c_2 HCl	c_2 HNO ₃	Σc_2	K
1	1,0647	0,07	0,03	0,0479	0,0166	2,076	1,263	3,339	1,76
2	1,7126	0,07	0,10	0,0510	0,0594	1,104	2,370	3,474	1,85
3	2,2796	0,07	0,15	0,0509	0,0882	0,837	2,760	3,598	1,86
4	2,8696	0,07	0,20	0,0508	0,1173	0,6673	2,884	3,553	1,87
5	4,3813	0,07	0,35	0,0511	0,2094	0,432	3,21	3,642	1,82
Среднее								3,52	1,83

Таблица 29

Вторично регенерированный черный анилин; $V = 100$ мл

№ опыта	m	c_0 HCl	c_0 HNO ₃	c_1 HCl	c_1 HNO ₃	c_2 HCl	c_2 HNO ₃	Σc_2	K
1	0,9559	0,05	0,05	0,0336	0,0305	1,71	2,04	3,75	1,31
2	1,0869	0,07	0,05	0,0480	0,0310	2,02	1,74	3,76	1,33
3	1,1834	0,09	0,05	0,0647	0,0305	2,13	1,64	3,77	1,63
4	1,3481	0,12	0,05	0,0880	0,0312	2,37	1,39	3,76	1,65
5	1,5026	0,15	0,05	0,1116	0,0321	2,55	1,19	3,74	1,62
6	1,7223	0,20	0,05	0,1506	0,0334	2,86	0,963	3,82	1,51
Среднее								3,77	1,51

адсорбируется главным образом щавелевая кислота; изменение начальной концентрации уксусной кислоты чрезвычайно мало и лежит почти в пределах ошибки титрования. Содержание кислот в растворе определялось титрованием 25 мл раствора 0,1 н. раствором едкого натра, а содержание щавелевой кислоты титрованием раствором перманганата в присутствии серной кислоты; содержание уксусной кислоты в растворе находилось по разности. Ряд предварительных опытов титрования перманганатом определенных смесей уксусной и щавелевой кислот дал хорошие совпадения. Точно так же предварительные опыты показали, что определение концентрации щавелевой кислоты титрованием перманганатом в присутствии монохлоруксусной кислоты вполне возможно; эта последняя пара кислот была взята для опытов, результаты которых приведены в табл. 30.

Таблица 30

Бихромат-черный + щавелевая + монохлоруксусная кислота

№ опыта	m	c_0 щавелевой к-ты	c_0 хлоруксус- ной к-ты	c_1 щавелевой к-ты	c_1 хлоруксус- ной к-ты	c_2 щавелевой к-ты	c_2 хлоруксус- ной к-ты	K
1	1,2061	0,03	0,03	0,00689	0,2491	1,916	4,219	16,4
2	1,3757	0,03	0,35	0,00702	0,2873	1,671	4,559	15,0
3	1,5516	0,03	0,40	0,00715	0,3331	1,473	4,317	15,9

Таким образом, опыты одновременной сорбции смесей соляной с азотной и щавелевой с монохлоруксусной кислотой приводят к заключению, что количество сорбируемых кислот не определяется степенью электролитической диссоциации.

Явления обмена как катионами, так и анионами между гелями и рас-

твором, надо думать, широко распространены в природе, и потому всесторонняя проверка уравнения (7) представляется желательной. В этом отношении особый интерес представляют результаты применения этого уравнения к числам, полученным Mills и Hamilton¹ при изучении сорбции шерстью смеси галоидоводородной соли виктория-блау и берберинхлоргидрата. Результаты пересчета приведены в табл. 31; постоянная уравнения показывает лишь в трех случаях небольшие отклонения, в остальных же десяти случаях она равна единице с точностью до четвертого знака после запятой. Следовательно, приложимость уравнения (7) к явлениям сорбции двух растворенных веществ стоит вне всяких сомнений. Поэтому можно сказать, что в тех случаях, когда уравнение (7) не может охватить цифровой материал, собранный при изучении явлений обменной сорбции, к которым надо отнести и реакции обмена пермутитового характера, процесс протекает более сложно, чем мы думаем, и требует, следовательно, более детального и более строгого изучения. С такого характера явлениями мы встретимся у глинистых осадочных пород.

Полная приложимость уравнения (7) к явлениям сорбции шерстью двух красителей еще не говорит, что процесс сорбции шерстью каждого из этих красителей в отдельности будет протекать согласно уравнению

$$c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1},$$

или же

$$c_2 = \kappa c_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1},$$

так как шерсть не представляет собой определенного индивидуального химического соединения; в этом случае едва ли можно ожидать получения постоянных чисел для величин σ и σ_1 ; в то же время сорбция двух растворенных веществ даже смесью адсорберов, каждый из которых может давать химические соединения с растворенными веществами, должна привести к определенным соотношениям между величинами c_1 , c_2 , c_1' и c_2' , что, в свою очередь, даст хорошую постоянную K . Несколько примеров покажут, что применение уравнений химической сорбции к процессам, имеющим место у адсорберов неопределенной химической природы и даже неизвестного состава, не дает удовлетворительных результатов даже в тех случаях, когда экспериментальный материал хорошо укладывается в рамки одного из этих двух уравнений; отношению двух постоянных σ и σ_1 в этих случаях нельзя дать определенное толкование.

В табл. 32 даны результаты пересчета цифр, полученных Lottermoser и Rothe² при изучении сорбции азотнокислого серебра иодистым серебром.

Как видно из табл. 32, величины для c_2 , вычисленные по формуле Фройндлиха и по формуле $c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$ Г. Л. Стадника, показывают хорошие совпадения с найденными; точно так же и величина для σ показывает удовлетворительное постоянство. Отсюда, однако, нельзя еще делать вывод, что уравнение химической сорбции вполне приложимо к данному случаю. Согласие найденных и вычисленных величин c_2 может быть объяснено тем обстоятельством, что изучен лишь небольшой отрезок изотермы; вполне возможно, что в данном случае более подходит уравнение

¹ Zacharias. Die Theorie der Färbevorgänge, 1908, стр. 53.

² «Zeitschr. f. physik. Chem.» 62, 365 (1908).

Таблица 31

c_1 — синий	$\frac{1}{c_1}$ — желтый	c_2 — синий	$\frac{1}{c_2}$ — желтый	$\frac{c_2}{c_1}$ — синий	$\frac{\frac{1}{c_2}}{\frac{1}{c_1}}$ — желтый	K
0,010928	0,098354	0,009072	0,081646	0,83	0,82	1,012
0,019064	0,108027	0,010936	0,061973	0,572	0,573	0,999
0,028515	0,114060	0,011485	0,045940	0,402	0,402	1,000
0,036539	0,109616	0,013461	0,040384	0,368	0,368	1,000
0,044737	0,104306	0,015263	0,035614	0,341	0,341	1,000
0,061600	0,092400	0,018400	0,027600	0,299	0,299	1,000
0,071642	0,087502	0,018358	0,022438	0,256	0,256	1,000
0,080189	0,080189	0,019811	0,019311	0,247	0,247	1,000
0,082524	0,067520	0,027476	0,022480	0,332	0,330	1,006
0,085859	0,057239	0,034141	0,022761	0,397	0,397	1,000
0,090499	0,048751	0,039501	0,021269	0,436	0,436	1,000
0,088383	0,037879	0,051617	0,022121	0,584	0,584	1,000
0,087084	0,029030	0,062916	0,020970	0,722	0,722	1,000

Таблица 32

c_1	c_1 найд.	σ	c_2 , вычисл. по $c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma c_1}$	c_2 , вычисл. по $c_2 = \beta c_1^p$
0,00073	0,0029	8,44	0,00283	0,0031
0,00123	0,0034	8,01	0,00349	0,0035
0,00188	0,0038	7,88	0,0039	0,0038
0,00450	0,0045	7,44	0,00466	0,0046
0,00928	0,0051	8,41	0,00499	0,0051
0,01456	0,0054	8,69	0,00511	0,0057

$$\sigma = 8,43 \text{ (среднее)}$$

$$\sigma_1 = 1541$$

$$\beta = 0,0135$$

$$\frac{1}{p} = 0,1996$$

комбинированной сорбции

$$c_2 = Kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma c_1},$$

по полученный экспериментальный материал не дает основания для решения этого вопроса. Во всяком случае, отношение постоянных $\sigma : \sigma_1$ приводит к совершенно непонятному выводу — слишком высокому эквиваленту для иодистого серебра, 187241; это значит, что один моль азотнохлорного серебра соединяется с 796 молями иодистого серебра. Точно так же не приводит к определенному результату и пересчет данных Lottermoser и Maffia¹ сорбции хлора частичками золя окиси железа. Результаты пересчета этих данных по формуле для химической сорбции даны в табл. 33.

$$\sigma_1 = 1500$$

Таблица 33

c_1	$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$	σ	c_1	$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$	σ
0,00257	1,060	2002	0,00127	0,966	2210
0,00194	1,030	2075	0,00110	0,921	2219
0,00169	0,996	2083	0,00093	0,902	2453
0,00144	0,978	2146	0,00079	0,887	2453

¹ Вер. 43, 3613 (1910).

Числа табл. 33 говорят о ясном ходе величины для постоянной σ , что одно уже показывает неприменимость химической точки зрения к данному случаю сорбции. Если взять среднюю величину для $\sigma = 2205$ и на основании отношения постоянных вычислить эквивалент для окиси железа, то получаются следующие величины:

$$\frac{1000 \sigma_1}{\sigma} = 680; \quad \frac{680}{160} = 4,1,$$

т. е. комплекс из четырех молей окиси железа соединяется с одним атомом хлора, или же комплекс из 12 молей окиси железа соединяется с одним молекул хлорного железа; этот последний вывод не представляет чего-либо невероятного и отвечает приблизительно тем количественным соотношениям, которые имеют место при пептизации окиси железа раствором хлорного железа.

Совершенно непонятные результаты получаются при пересчете, с одной стороны, данных Estrup и Andersen¹ и, с другой стороны, данных Freundlich² о сорбции уксусной кислоты животным углем, как это можно видеть из табл. 34 и 35. Числа Estrup и Andersen удовлетворительно укладываются в рамки уравнения химической сорбции (табл. 34); вычисленные значения c_2 хорошо совпадают с найденными. Наоборот, числа Freundlich совершенно не охватываются уравнением химической сорбции и величина постоянной σ_1 показывает резкий ход (табл. 35). Это странное явление можно объяснить тем обстоятельством, что в руках названных исследователей были различные объекты, так как животный уголь имеет разный состав и разные свойства в зависимости от условий получения. Однако можно также думать, что явление сорбции указанной кислоты было изучено названными исследователями для слишком малого интервала концентраций в растворе, а потому представляло интерес снова изучить это явление в целях получения полной изотермы. Для этих опытов³ был взят животный уголь Мерск (purissimum), тщательно промыт азотной кислотой,

Таблица 34

$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$ найд.	c_2 , вычисл. по $c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$	c_2 , вычисл. по $c_2 = \beta c_1^p$	$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$ найд.	c_2 , вычисл. по $c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$	c_2 , вычисл. по $c_2 = \beta c_1^p$
7,30	7,41	7,30	6,55	6,15	6,48
10,48	10,73	10,00	9,50	9,93	9,30
12,38	12,41	12,02	11,57	11,86	11,22
13,68	13,42	13,68	13,00	13,03	12,88
14,70	14,07	15,09	14,21	13,76	14,20

$\sigma = 42,48$

Таблица 35

c_1	$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$	σ_1	c_1	$c_2 \left(\frac{x}{m}\right)$	σ_1
0,0181	0,467	35,7	0,1259	1,11	30,3
0,0309	0,624	35,7	0,2677	1,55	23,7
0,0616	0,801	36,8	0,4711	2,04	18,7

¹ «Kolloid-Zeitschr.» 10, 161 (1912).

² «Zeitschr. phys. Chem.» 73, 385 (1910).

³ Г. Л. Стадников. 1. с.

водой и высушен. С помощью отдельных опытов была доказана обратимость процесса сорбции уксусной кислоты животным углем. Результаты этих опытов приведены в табл. 36 и представлены на диаграмме (рис. 13,

Таблица 36

№ опыта	c_0	m	c_1	c_2	№ опыта	c_0	m	c_1	c_2
1	0,08	3,0504	0,0448	1,120	9	0,70	4,603	0,5525	3,204
2	0,15	3,2348	0,0959	1,672	10	0,80	4,796	0,6380	3,377
3	0,20	3,4177	0,1348	1,908	11	0,90	5,020	0,7233	3,519
4	0,25	3,6071	0,1733	2,126	12	1,00	5,198	0,8159	3,542
5	0,30	3,8300	0,2117	2,306	13	1,20	5,001	1,0107	3,781
6	0,40	4,004	0,2929	2,585	14	1,40	5,000	1,2061	3,878
7	0,50	4,199	0,3795	2,870	15	1,60	4,9835	1,4003	4,007
8	0,60	4,422	0,4632	3,094					

кривая 2). Рисунок показывает, что начиная с концентрации в растворе $c_1=0,7$, кривая сорбции переходит в прямую, наклоненную к оси абсцисс; отсюда следует, что несмотря на сложность реакции животного угля с уксусной кислотой, все виды сорбции при определенной концентрации в растворе достигают предела, и дальше уже наблюдается только явление распределения уксусной кислоты между углем и водой согласно закону Ненгу. Переход кривой сорбции в прямую, наклоненную к оси абсцисс, требовал применения уравнения комбинированной сорбции

$$c_2 = Kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}.$$

Результаты пересчета показали, что в данном случае нет определенного вида сорбции; значение для постоянной σ показывает явный ход:

№ опыта	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9
σ	40,4	41,7	31,2	29,2	29,8	21,2	20,3	17,1

Точно так же и значения для постоянной σ_1 показывают определенный ход при соответствующих значениях σ ; если для этой последней постоянной принять значение 40,4, то для σ_1 получаются следующие значения:

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	11
σ_1	14,6	14,6	14,7	14,2	13,8	13,3	12,6	12,2	11,7

Однако если взять часть изотермы и найти значение для σ из опытов 4 и 5 (29,2), а затем, исходя из этой величины, вычислить значение для σ_1 из всех остальных опытов, то получается достаточно выдержанная постоянная, не показывающая хода: 8,66, 8,66, 8,69, 8,40, 8,19, 8,33, 8,17, 8,07, 8,32, 8,18, 8,39, 8,46, 8,38, 8,63. Из этого следует, что часть изотермы сорбции уксусной кислоты животным углем может быть выражена или уравнением комбинированной сорбции, или же уравнением Фройндлиха, но вся изотерма не укладывается ни в одно из них. Это, конечно, не мо-

жет служить основанием для отъезда от химической точки зрения на явления сорбции; для изучений этого вида сорбции необходимо подыскивать другие объекты. Но это показывает, что при исследовании явлений сорбции необходимо брать широкий диапазон начальных концентраций и ни в каком случае не ограничиваться собиранием данных для части изотермы, так как в противном случае все выводы будут шатки и даже неправильны. Поэтому все такие исследования, как выше цитированные работы Estrup и Andersen или F. Freundlich, не имеют научного значения.

Если в начале двадцатых годов текущего столетия химическая точка зрения на явления сорбции была совершенно новой и требовала всестороннего обоснования, то в настоящее время она уже может считаться довольно распространенной и никем не отрицается. W. Eitel¹ так резюмирует современные взгляды на явления сорбции: «При анионном обмене — например, при адсорбции и последующем затем присоединении аниона какого-либо красящего вещества к положительно заряженному гелю гидрата окиси железа — наблюдается как общее явление, что предварительная ступень непрочной (lose) поверхностной адсорбции сменяется последующим затем образованием химических соединений. Сюда относится, таким образом, своеобразная область «химической», или «электрохимической сорбции» и прочного по отношению к воде окрашивания очищенных неорганических гелей, как-то: кремнекислоты, гидратов двуокиси олова, тория и циркония, а также и гидрогелей окиси железа и алюминия, — окрашивание всегда лишь щелочными или кислыми красящими веществами, в зависимости от положительного или отрицательного заряда этих гелей. Таким образом, имеется совершенно непрерывный переход от чисто химических реакций, как, например, «топохимического образования псевдоморфоз PbS из PbJ₂ при действии раствором K₂S» к чисто поверхностной адсорбции типа поглощения органических веществ активным углем. Между теми и другими располагаются пограничные области ионного и сорбционного обмена, когда процесс начинается настоящей сорбцией, а к ней присоединяется затем образование прочных соединений из атомных группировок, обладающих противоположными электрическими зарядами». В этой цитате уже ясно видно признание вполне определенной роли химических процессов при явлениях сорбции и обмена катионов, т. е. пермутитовых реакциях; в то же время эта цитата показывает, что вполне ясного взгляда на эти процессы еще не выработалось в науке и необходимы дальнейшие исследования. В этом отношении большой интерес представляют результаты исследований гуминовых кислот и гуматов, пролившие яркий свет и на явления химической сорбции, и на процессы обмена катионами пермутитового характера.

Из всего изложенного о реакциях солей треххиноидного черного анилина и гуматов бария явление пермутирования представляется совершенно ясным, особенно при взаимодействии солей черного анилина с кислотами. Объясняется это индивидуальностью и определенностью химической природы взятых для изучения веществ. Если у гуматов процессы пермутирования протекают более сложно, то это объясняется тем обстоятельством, что в образовании солей принимают участие не только карбоксилы, но и фенольные гидроксилы, и даже гидроксил энольного характера; степень кислотности этих групп слишком различна, что и обуславливает известную сложность реакции; дальнейшие осложнения вызываются растворимостью щелочного гумата. При переходе к сложным по своему

¹ «Физическая химия силикатов». Русский перевод. 1936, стр. 437.

составу и неопределенным соединениям — пермутитам мы, естественно, встречаемся с более осложненными явлениями обмена катионами, и потому нет ничего удивительного в том, что эти процессы трудно поддаются интерпретации, хотя уже много лет служат предметом детальных исследований. Кроме того, и сами исследования велись в слишком узких рамках, неспособных охватить всю сложность и разнообразие явлений в цеолитах, цеолитоидах и пермутитах.

Уже у природных цеолитов наряду с типичными реакциями обмена катионами мы встречаем более сложное течение процесса. Так, при реакции десмина и гейландита с растворами различных солей происходит обмен в строго эквивалентных отношениях, причем в системах устанавливаются равновесия согласно закону действия масс¹. Процесс «вполне отвечает реакции взаимных соляных пар («reciproke Salzpaare»), а потому к нему «приложимы и те же закономерности, что для этих последних»². Те же реакции обмена катионами у гармота и сколецита протекают сложнее. У искусственных цеолитов — пермутитов процессы обмена катионами усложняются еще больше. Здесь прежде всего необходимо отметить явление, с которым нам придется часто встречаться при изучении осадочных глинистых пород. Как показали Ramann и Spreugel³, щелочные пермутиты при действии растворов солей магния разлагаются с переходом в раствор заметных количеств кремневой кислоты и окиси алюминия, причем одновременно понижается содержание оснований в силикате. Явление это недостаточно еще исследовано, несомненно, однако, что этот процесс связан с коренным изменением природы пермутита и резким понижением его обменной способности; в то время как при обычных пермутированиях мы наблюдаем медленное и постепенное снижение обменной способности у глауконитовых песков и пермутитов, реакция с кремнем кислоты, связана со скачкообразным изменением этой способности. Надо думать, что при реакциях с растворами других солей также наблюдается изменение природы пермутитов с переходом в раствор незначительных количеств окиси алюминия; во всяком случае такие же явления имеют место у так называемых «первичных» пермутитов.

Явления обмена катионами у пермутитов также протекают более сложно, чем у цеолитов и тем более у солей черного анилина и даже у гуматов. Правда, Эйтель на основании результатов исследований Kornfeld и Rothmund⁴ считает «прочно установленным, что обмен основаниями между пермутитами и растворами отвечает настоящим равновесиям и что последние устанавливаются в том и другом направлении в сравнительно короткое время. Одни лишь катионы обмениваются в эквивалентных количествах; анионы же не переходят из раствора в пермутит. Теоретически последний можно поэтому рассматривать как одну фазу. В отличие от реакций обмена у взаимных пар веществ при обмене основаниями у пермутитов следует, таким образом, предполагать наличие не двух осадков (Bodenkörper), а только одного единственного, ведущего

¹ A. Beutell u. K. Blaschke. Centbl. f. Mineral., 1915, 142—144; Ilse Zoch. Diss. Berlin, 1915; Chem. d. Erde, I (1915), вып. 3.

² Эйтель. Физическая химия силикатов, стр. 430.

³ «Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem.» 114, 90—104 (1920).

⁴ «Zeitschr. anorg. u. allgem. Chem.» 103, 129 (1918) и 108, 215 (1919); «Zeitschr. für Elektrochem.» 23, 173 (1917).

себя до известной степени как твердый раствор. Результаты специальных опытов можно было удобно выразить формулами типа

$$\left(\frac{x}{n-x}\right)^p \cdot \frac{b+x}{a-x} = K,$$

в которых x обозначает подвергшееся обмену количество одних катионов, n — максимально обмениваемое количество, a и b — количества обоих веществ, первоначально находившиеся в растворе; p — число, большее единицы и лежащее примерно между 1,32 и 2,8; следовательно, оно того же порядка, что и при адсорбции». Однако Эйтель не находит возможным отметить здесь, что процесс обмена катионами у пермутитов подчиняется закону действия масс; о неприменимости этого закона к рассматриваемым явлениям говорит совершенно определенно и приведенная выше формула. То же говорят и кривые, приведенные у Эйтеля на диаграмме (рис. 458, стр. 434), а также замечание к этим кривым, что «перегиб на соответственных линиях $\text{Na}^+ - \text{Fl}$ свидетельствует о появлении разрыва смеси-мости в этих пермутитах, т. е. об образовании двух самостоятельных предельных фаз». Сложный характер процесса отмечается Эйтелем также при обмене $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$, а также $\text{Ag}^+ - \text{Ba}^{++}$ в серебряном пермутите¹.

Эта сложность процесса катионного обмена у пермутитов и естественных коллоидов, из которых изучались главным образом почвы, обусловили появление целого ряда математических выражений, которые, по мнению их авторов, должны были охватить имеющийся уже и вновь получаемый опытный материал². В последнее время все эти формулы были рассмотрены Harry P. Gregor³, который пришел с полным основанием к заключению, что ни одна из них не выражает тех процессов, которые наблюдаются при обмене катионами между раствором и коллоидом, естественным или искусственным; те из них, которые выведены из допущения приложимости к этим системам закона действия масс, при опытной проверке не давали устойчивой постоянной уравнения, которая «varied for different concentration ratios in the external phase, for different ion exchange systems»⁴.

Все формулы, представлявшие то или иное видоизменение уравнения Freundlich, естественно носили эмпирический характер и были «useful as an empirical expression»⁵, но только в отдельных случаях и для коротких отрезков изотерм, как мы теперь знаем. В том же году W. K. Lowen, R. W. Stoenner и W. J. Argersinger⁶, исследовавшие обменные реакции искусственных смол, констатировали отсутствие эквивалентных отношений между обмениваемыми катионами; при этом они указывают, что в

¹ В работе Adolf Renold — Kolloid-Beihfte, т. 43, стр. 1 (1953) — читатель найдет изложение истории вопроса, теоретическую трактовку и большой экспериментальный материал; однако опытные данные, полученные этим исследователем, оказались недостаточными для полной характеристики явлений обмена катионами даже у пермутитов и тем более у глин; в связи с этим и теоретическая интерпретация, предлагаемая A. Renold для этих явлений, оказывается недостаточной сама по себе и недостаточно обоснованной экспериментальным материалом, что признает и сам исследователь (см. заключение на стр. 137). Причина этого, как увидит дальше читатель, лежала в слишком узкой постановке экспериментальных работ

² G. Wiegner. «Journ. f. Landwirtschaft.» 60, 1111 (1912); Rothmund u. Kornfeld. «Z. anorg. u. allgem. Chem.» 103, 129 (1918); C. E. Marshall a. R. S. Gupta. «Journ. Soc. Chem. Ind.» 52, 433 (1933); H. Jenny. «Journ. Physic. Chem.» 40, 501 (1936); G. E. Boyd, J. Schubert, A. W. Adamson. «Journ. Chem. Soc.», 69, 2818 (1947).

³ Journ. Am. Chem., Soc. 73, 642 (1951)

⁴ Перевод: «менялось для различных отношений концентраций во внешней фазе, для различных систем ионного обмена».

⁵ Перевод: «были полезны в качестве эмпирических формул».

⁶ Journ. Am. Chem. Soc. 73, 2666 (1951).

ряде недавних исследований «the possibility of over-all non equivalence of exchange has indeed been mentioned, although in the opinion of the present authors it has hardly been given sufficient consideration»¹.

Если мы обратимся к обзорам исследований по обмену ионами у коллоидов, то в них мы найдем такую же оценку полученных результатов. Так, Harold F. Walton² говорит об этих процессах следующее: «The application of thermodynamic method to such a system is difficult, and the law of mass action may have little validity»³.

Все сказанное о реакциях обмена катионами у цеолитов и пермутитов заставляет ожидать, что при исследовании глинистых осадочных пород мы встретимся с еще более сложными явлениями вследствие большого разнообразия в составе этих образований и разницы в условиях их переноса и отложения; среди глинистых пород мы встретим как первичные продукты выветривания полевых шпатов, не подвергавшиеся изменению при переносе (золотые образования), так и вторичные продукты, измененные продолжительным действием мягких, жестких или морских вод, а иногда и третичные, получившиеся в результате повторных пермутитований то пресной жесткой, то морской водой, как это несомненно имеет и имело место при образовании дельт и эстуариевых отложений.

Не исключена возможность встретить при этих исследованиях и четвертичные продукты разрушения изверженных пород, которые образовались при размыве старых осадочных пород, отлагавшихся в водном бассейне и затем подвергавшихся действию воздушных агентов, новому их переносу водным потоком в тот или иной бассейн и новому осаждению. Поэтому при определении условий образования глинистых пород необходимо всестороннее изучение обменной способности, а в некоторых случаях и привлечение к характеристике других данных дохимического и минералогического состава включительно. Поэтому обстоятельное знакомство с методами анализа и исследования глинистых пород является безусловно необходимым для всех интересующихся вопросами происхождения этих образований.

В составе природных глин необходимо различать воду, карбонаты (редко), сульфаты (исключительно редко), органические вещества (часто) и алюмосиликатную часть, или собственно глину. Свойства природных глин определяются силикатной составной частью; она же определяет содержание и химический характер воды в глинах; остальные входящие в состав природных глин вещества должны быть рассматриваемы как случайные примеси, которые вследствие либо своей кристаллической природы (карбонат кальция), либо незначительного содержания (сульфаты и органические вещества) не могут оказать влияния на основные свойства глин. Но карбонаты и сульфаты примут участие в тех реакциях, которые можно применять для характеристики глин, и совершенно исказят результаты; поэтому полная уверенность в присутствии или отсутствии в глинах карбонатов и сульфатов при изучении условий их образования безусловно необходима.

Содержание воды в глинах колеблется в очень широких пределах и зависит от их состава и прошлой истории. Вода глин удаляется при нагре-

¹ «Возможность постоянного отсутствия эквивалентности была, конечно, указана, хотя, по мнению авторов статьи, оно едва ли было подвергнуто достаточному обсуждению».

² F. C. Nachod. Ion Exchange, 1949.

³ Перевод: «приложение методов термодинамики к таким системам является трудным, и закон действия масс может иметь мало значения».

вании до 105—110° постепенно, но не вся; последние остатки воды могут быть удалены иногда только нагреванием до 400—450°. Различные глины ведут себя в этом отношении неодинаково. По аналогии с каолином давно уже принимается, что глины после высушивания при 105° удерживают еще около 8—10% от своего веса воды. Такая точка зрения дала Paag и Wheeler¹ повод вводить поправку при определении органической массы углей на неудаляемую при 105° «конституционную» воду входящих в состав золы силикатов в количестве 8%.

Все сказанное раньше о воде коллоидов позволяет предвидеть, что содержание воды в глинах, как удаляемой при 105°, так и неудаляемой, определяется прошлой историей главным образом; глина, отложенная один раз и затем размытая рекой, может подвергнуться на обрывистом берегу реки целому ряду превращений, прежде чем она будет снова размыта и унесена рекой для переотложения в другом месте; она несколько раз замерзнет, несколько раз высохнет при ветре и под палящими лучами солнца и, естественно, коренным образом изменит свою способность поглощать жидкую воду и ее пары. Автором монографии еще в 1936 г. даны доказательства существования таких переотложенных, не содержащих «конституционной» воды глин².

Определить в естественных глинах содержание «конституционной»² воды совершенно невозможно благодаря присутствию органических веществ, в свою очередь не поддающихся точному определению. Однако о количествах воды, не удаляемой при 105°, в различных глинах можно составить представление, правда довольно грубое, по величине потери при прокаливании. Табл. 37 дает соответствующие числа для пород из воркутской угленосной толщи.

Таблица 37

Порода	Потеря при 120°, в %	Потеря при прокаливании в %
1. Аргиллит углистый	1,80	7,80
2. Аргиллит углистый с отпечатками растений	0,26	2,93
3. Аргиллит углистый	0,19	0,28
4. Алевролит крупнозернистый углистый	0,26	2,30
5. Алевролит слабоуглистый	1,47	10,30
6. Алевролит углистый	0,73	2,61
7. Аргиллит серый	1,49	7,01
8. " "	1,50	7,40
9. " "	1,50	11,60
10. " "	1,44	8,20

В числах таблицы некоторая часть (очень небольшая) потери при прокаливании должна быть отнесена за счет выгорания органических веществ. Эти числа вполне убедительно показывают, что некоторые глинистые образования совершенно не содержат «конституционной» воды (образец 3) или содержат очень мало (образцы 2 и 4), в других же образцах (образец 9) содержание воды, не удаляемой при 120°, достигает 10%.

Приведенные данные показывают, что содержание в глинистых породах воды и ее свойства могут служить характеристикой их и вместе с другими определениями дать вполне надежные указания на прошлую историю породы. Определение адсорбционной воды в глинах

¹ «Indust. Eng. Chem.» I, 636 (1909).

² «Анализ и исследование углей», изд. 2, 1936, стр. 72 и след.

рыхлых, подвергавшихся продолжительное время действию кислорода, находящегося в воздухе или растворенного в воде, не представляет больших трудностей. Но так как никогда не может быть полной уверенности в том, что процессы окисления закисного железа прошли до конца в исследуемой глине, то и в этих случаях высушивание при температурах 105—130° следует производить в атмосфере индифферентного газа (азота). Изучать равновесие таких глин с водяным паром разных упругостей можно в обычных условиях без особых предосторожностей, надо только убедиться, что данная глина после обезвоживания до постоянного веса в атмосфере азота при новом нагревании в токе воздуха до той же температуры не увеличивает своего веса.

Большое число глинистых пород, однако, отлагалось в условиях восстановительной среды, что вызывало образование в составе таких глин низших окислов железа, обладающих пиррофорическими свойствами, т. е. способными окисляться кислородом воздуха очень быстро; только присутствием таких субоксидов и можно объяснить способность некоторых аргиллитов из угленосной толщи Воркутского бассейна раскисляться на воздухе и превращаться в кирпичеподобное образование красного цвета. С подобными явлениями можно встретиться не в одних каменноугольных бассейнах. Поэтому при исследовании твердых глинистых пород — аргиллитов и алевролитов всякий раз необходимо убеждаться, что они не содержат таких быстро окисляющихся соединений железа (субоксидов); только после этого можно приступать к определению в них адсорбционной и «конституционной» воды. Обнаружить же присутствие низших окислов в аргиллитах довольно легко. После измельчения аргиллит на воздухе очень быстро теряет свою «минеральную» окисляемость, изменение которой можно вытравить количеством перманганата, идущего на титрование сернистой вытяжки из пород; такая вытяжка производится, конечно, в атмосфере углекислоты. Глинистые породы, отложившиеся в условиях восстановительной среды, после измельчения требуют 10 см³ и больше 0,1 н. раствора перманганата на один грамм вещества; но уже через день количество перманганата падает почти до нуля. Закись железа, присутствующая часто в глинистых породах, окисляется сравнительно медленно. При изучении пород, образовавшихся в условиях восстановительной среды, необходимо принимать особые предосторожности не только при определении воды, но и при взвешиваниях; на результатах определения обменной способности окисляемость аргиллитов сказаться не может.

Присутствие в глинистой породе карбоната кальция может повлечь за собой значительные ошибки в определении содержания пермутируемого кальция; в этих случаях пермутирование должно производиться обязательно раствором хлористого бария. Но самый факт присутствия в породе карбоната кальция имеет значение при установлении ее прошлого и вместе с величиной содержания пермутируемого кальция может дать ценные указания на условия образования этой породы и даже на место залегания ее материнской породы. Поэтому определение содержания карбонатов в исследуемых породах следует признать обязательным.

Содержание органических веществ в глинистых породах не поддается точному определению; тем не менее о нем можно составить довольно близкое к действительности представление по содержанию углерода, которое определяется точно, и по величине «органической» окисляемости, определяемой также достаточно точно, но не имеющей определенного смысла или толкования. Однако эти величины вместе с другими характеристиками дают указания на условия отложения породы и потому подлежат определению. Основная часть глинистых пород — алюмосиликатная — может

быть охарактеризована минералогически, результатами валового химического анализа, результатами разложения по растворимости, величинами для обмениваемых катионов и их соотношениями (коэффициентами), сорбцией из растворов, а также теми изменениями в свойствах, которые порода претерпевает при нагревании или замораживании.

Для установления минералогического состава глинистых пород части исследуемых образцов необходимо отправлять в петрографическую лабораторию. Химический валовой анализ мало может дать для характеристики глинистых пород, так как, с одной стороны, совершенно различные глины имеют одинаковый почти состав, а с другой стороны, образцы одной и той же глинистой породы, взятой в разных местах пласта, дают при анализе расходящиеся результаты. Это можно видеть из чисел табл. 38,

Таблица 38

Глинистая порода	Потеря при прокаливании	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Щелочи по разности
Усинская глина из выработки № 1608 с глуб. 0,2—0,9 м	7,40	61,50	25,12	0,48	Следы	Следы	5,50
Усинская глина из снабжения № 1639	5,73	63,08	22,25	1,40	„	„	7,54
Усинская глина из выработки № 1653 с глуб. 2,5 м.	5,78	67,66	22,50	2,20	„	„	1,86
Глина из скв. К-408 глуб. 0,0—0,7 м (ледниковый нанос)	5,70	72,56	16,40	1,50	„	„	1,84
Суглинок серый из скв. К-408 глуб. 24,16—27,73 м	4,50	75,04	16,20	1,50	„	„	2,76
Нижний рутениевый песчаник из скв. К-181 глуб. 197,10—198,7 м	9,96	61,42	13,30	7,20	„	„	3,12
Глинистый сланец из скв. К-416 глуб. 41,92 м	10,06	54,14	28,50	3,20	0,75	„	3,35

где даны результаты анализов осадочных пород района Воркуты. Три усинские глины дали различные результаты, хотя все три образца взяты в одном месторождении, но только в разных местах; примечательно также, что в глине из скв. К-408 глуб. 0,0—0,7 м содержание кремнекислоты выше, чем в песчанике из скв. К-181 глуб. 197,10—198,7 м; последний представляет морское образование с Ruthenia, содержит примесь глины и сцементирован карбонатом кальция, что и вызвало понижение содержания кремнекислоты; глина же из скв. К-408 содержала большую примесь песка. Все это показывает, что определения осадочных пород по внешнему виду носят в достаточной мере случайный характер и на точность претендовать не могут.

Приведенные в таблице цифры для валового состава глин лежат в пределах аналитических результатов, получавшихся в разное время для этих образований. Эту близость валового состава глин (пелитолитов) Л. В. Пустовалов¹ объясняет тем, что «каждый водный поток, а тем более морские водоемы собирают пелитовые частицы с весьма больших территорий», и «после смешения их создаются минеральные скопления, весьма близко соответствующие среднему составу пород, развитых на значительных пространствах. Этим объясняется то обстоятельство, что химический состав пелитолитов (даже их отдельных образцов) очень часто весьма

¹ Ibid., стр. 169.

близок к среднему химическому составу литосферы. Это положение Л. В. Пустовалов¹ обосновывает цифровым материалом, приведенным в табл. 39.

Цифры этой таблицы на примерах Гжельской мыловки, Кудиновской глины и кембрийской «синей глины» Ленинградской обл. подтверждают высказанное выше положение, что валовой состав глин (пелитолитов) даже для одного и того же месторождения колеблется в широких пределах; один и тот же сорт глины Гжельского месторождения дает при анализе большие колебания, и только состав «рядовой глины» Часов-Ярского месторождения является сравнительно устойчивым. Ниже будет видно, что по другим свойствам глины показывают большие расхождения в цифрах, и потому их можно различать между собой, а вместе с этим устанавливать и различие в условиях их образования.

Кроме того, приведенное выше положение Л. В. Пустовалова о среднем составе пород, развитых на значительных пространствах, и отвечающих ему составам глинистых образований одними результатами валовых анализов не может быть доказано, другие же данные, полученные при последних изучениях этих образований, заставляют сомневаться в его правильности.

Числа таблицы показывают также, что глины морского происхождения (глубоководная красная глина, океанические илы, ил Карского моря) не содержат сульфатона; ниже мы увидим, что это явление носит общий характер.

Гораздо скорее можно найти отличительные черты в разных глинах, если разделять их по растворимости в соляной кислоте и анализировать отдельно раствор и остаток, причем последний можно характеризовать, сверх того, сорбционными способностями по отношению к водяному пару, растворенным в воде едкому бариту, едкой щелочи и красителям.

Точно так же следует изучать отношение глин к серной кислоте и анализировать отдельно раствор и остаток, который, в свою очередь, также надо охарактеризовать возможно детально. Иными словами, при характеристике глин следует стать на путь, указанный Van Bemmelen², и разделять исследуемые глины на «комплекс А» (аллофановые глины) и «комплекс В» (остаточные полевошпатовые глины — Feldspatrestone). Замечание В. Эйтеля³, «что метод разделения комплексов А и В, предложенный Van Bemmelen, посредством выщелачивания соляной и крепкой серной кислотами, имеет сомнительное значение и сопряжен со значительными источниками ошибок», едва ли следует принимать во внимание, по крайней мере до тех пор, пока не будет предложен метод достаточно яркой характеристики глин. Надо иметь в виду, что метод разделения органических осадочных пород (углей, горючих сланцев и асфальтов) по растворимости в различных органических растворителях дал много для познания природы этих ископаемых.

При исследовании рыхлых глинистых пород необходимо также изучать отдельные их фракции, полученные путем отмучивания в дистиллированной воде; в этом случае при выделении наиболее трудно оседающих составных частей надо пользоваться сильной центрифугой. Исследование этих последних фракций с точки зрения коллоидной химии (ингибиционная и адсорбционная способность, изменение этих способностей под влиянием нагревания, действие на эти фракции растворов различных солей и т. д.) даст результаты, которые позволят установить отличительные черты разных глинистых образований. Особое внимание надо обратить на изучение влияния повторных пермутирований глинистых пород

¹ Ibid., стр. 171.

² «Zeitschr. f. anorg. Chem.» 66, 322—357 (1910).

³ Ibid., стр. 142—143.

Компоненты	Средний состав изверженных пород	Средний состав пелитов (по Кларку)	Глубоковд-ная красная глина (средн. из 5 анализов)	Голубой и зелен-ый океанич. ил (средн. из 52 анализов)	Зеленова-тый ил Карского моря	Четвертичные глины Норве-гии (средн. из 8 анализов)	Гжельская глина «Мылов-ка». Москов-ская область	Кудиновская глина Москов-ская область	«Рядовая глина» Часов-Ярского место-рождения	Кембрийская «синяя глина», Ленинградская область	50% средн. изверженных пород + 50 % каолина
SiO ₂	59,12	58,11	54,48	57,09	57,26	59,19	58,9—68,9	59,24—78,99	51,75—58,40	57,55—63,63	52,81
TiO ₂	1,05	0,65	0,98	1,27	0,58	0,80	0,37—0,95	—	1,22—1,56	0,92—1,44	0,53
Al ₂ O ₃	15,34	15,40	15,94	17,24	17,22	16,68	19,3—25,7	10,98—25,40	27,49—33,10	16,41—22,65	27,42
Fe ₂ O ₃	3,08	4,02	8,66	5,07	10,44	} 6,96	1,41—3,85	1,65—4,58	0,82—0,09	3,16—7,30	1,54
FeO	3,80	2,45	0,84	2,30	—		—	—	—	2,54—5,02	1,90
MgO	3,49	2,44	3,31	2,17	2,62	3,38	0,13—1,79	0,09—1,40	0,34—0,40	1,89—2,93	1,75
CaO	5,08	3,10	1,96	2,04	1,29	3,20	0,54—1,25	0,20—2,86	0,44—0,55	0,71—2,82	2,54
BaO	0,055	0,05	0,20	0,06	—	—	—	—	—	—	0,03
MnO	0,12	Следы	1,21	0,12	—	—	—	—	—	—	0,06
Na ₂ O	3,84	1,30	2,05	1,05	1,09	2,10	0,15—0,36	0,15—0,31	0,34—0,86	0,02—0,60	1,92
K ₂ O	3,13	3,24	2,85	2,25	1,81	3,74	1,02—4,00	1,84—3,61	2,69—2,99	2,20—5,83	1,56
H ₂ O	1,15	4,99	7,04	7,18	—	3,06	—	—	—	—	7,58
CO ₂	0,10	2,63	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,30	0,21	—	0,21	—	—	—	—	0,15
SO ₃	—	0,65	—	—	—	—	0,32—0,87	—	0,10—0,30	—	—
S	0,05	—	—	0,13	—	—	—	—	—	—	0,02
C	—	0,80	—	1,69	—	—	0,09—0,36	—	—	—	—
Потеря при прок.	—	—	—	—	8,17	—	4,95—9,85	5,31—11,44	7,31—8,24	4,36—6,16	—
Сумма	99,705	100,00	99,82	99,87	100,48	99,32					99,86

на изменение их способности к реакциям обмена. Исследование в этом направлении глинистых пород заведомо 1) эолового, 2) морского и 3) пресноводного происхождения несомненно даст богатые результаты, которые позволят точно установить условия образования многих пород, являющихся до настоящего времени загадкой для геологов. При этих исследованиях особое внимание необходимо обращать на то, чтобы при переходе от одного опыта к другому не имели места потери мелких, трудно оседающих частиц; поэтому промывание пермутированной породы необходимо вести декантацией после предварительного каждый раз центрифугирования.

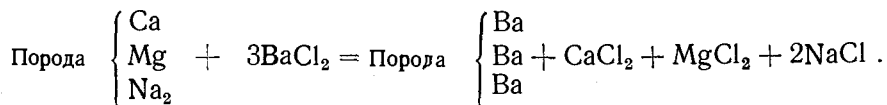
Исследование обменной способности глинистой породы сводится к определению количества перешедших в раствор катионов. Если породу привести в соприкосновение с раствором хлористого натрия, то в раствор перейдет некоторое количество кальция и магния; первый из них определяется с помощью оксалата аммония весовым или объемным способом, а второй — в виде пирофосфата магния. При действии же на породу раствора хлористого кальция или сернокислого кальция в раствор переходят магний и щелочные металлы.

Определение натрия в растворе требует предварительного осаждения кальция и магния, удаления аммониевых солей и является поэтому крайне хлопотливым; ввиду этого гораздо проще после реакции породы с раствором кальциевой соли определить убыль в растворе кальция; число, выражающее эту убыль в эквивалентах, дает в то же время количество натрия и магния, перешедших в раствор, так как реакции обмена протекают в строго стехиометрических отношениях; количество перешедшего в раствор магния определяется отдельно, после чего пермутированный натрий находят простым вычитанием. Таким образом, после опытов пермутирования глинистых пород раствором кальциевой соли в конечном растворе определяют содержание кальция и магния.

Пермутирование двумя растворами — соли натрия и соли кальция — во всех случаях неудобно, а при исследовании глинистых пород, содержащих карбонат кальция, приводит к получению неверных результатов, причем ошибка опыта не поддается учету. Дело в том, что в растворах хлористого натрия карбонат кальция растворяется несколько больше, чем в воде, согласно правилу W. Ostwald'a, но так же, как и в воде, растворимость заметно меняется в зависимости от природы карбоната и концентрации поваренной соли. Так как природа карбоната, содержащегося в глинистой породе, остается неизвестной, то, естественно, изучающему породе неизвестна растворимость карбоната в растворе поваренной соли, а следовательно, и ошибка опыта.

В силу сказанного гораздо лучше вести пермутирование глинистых пород раствором хлористого бария. При такой постановке опытов даже содержащие карбонат кальция породы отдадут в раствор только пермутируемый кальций, так как углекислый барий обладает большей растворимостью в воде.

При действии на глинистые породы растворов хлористого бария в раствор переходят катионы натрия, кальция и магния, породе же поглощает эквивалентное им количество¹ бария по уравнению



Определив в конечном растворе после наступления равновесия содержание: 1) бария в виде сульфата, 2) кальция в виде оксалата

¹ Это не совсем так, но в данном случае отступление от закона эквивалентности не имеет значения.

и 3) магния в виде пиррофосфата, исследователь получает в руки все данные, необходимые для вычисления результатов опыта. Если количество перешедших в раствор кальция и магния выразить в эквивалентах соответственно E_{Ca} и EMg , а убыль бария в растворе E_{Ba} , то количество перешедшего в раствор натрия выразится величиной

$$E_{Ba} - (E_{Ca} + EMg) = ENa,$$

а коэффициенты, характеризующие осадочную породу и условия ее образования, примут форму $ENa : E_{Ca}$ и $E_{Ca} : EMg$.

При необходимости вести ускоренным образом определение условий отложения глинистых пород (большое число пород из одного разреза) можно не определять содержание магния в равновесном растворе и для величины ENa принимать значение $E_{Ba} - E_{Ca}$, причем существенных изменений в результатах определения не произойдет по следующей причине: содержание пермутируемого магния не является характерным ни для морской, ни для пресноводной осадочной породы, так как в солевом составе тех и других вод соли магния имеют одинаковое значение (около 15%); кроме того, под влиянием пермутирования слями кальция в пресных водах и хлористым натрием в морских пермутируемый магний в большей своей части вытесняется из глинистой породы, а потому можно пренебречь той небольшой величиной, которая получается для магния при анализе равновесного раствора. Экспериментальное основание для этого дает работа А. Н. Бунеева¹, который установил, что при действии пресноводной глины на искусственную морскую воду «с каждой новой порцией глины содержание Са резко возрастает, Na падает, Mg практически не меняется».

Пользоваться для пермутирования осадочных пород раствором хлористого бария возможно только в том случае, если порода не содержит сульфата (гипса), в чем необходимо убеждаться каждый раз. Для извлечения из пород сульфата следует пользоваться 3%-ным раствором хлористого натрия, так как в чистой воде мелкие глинистые частицы не отстаиваются даже в течение продолжительного времени. В то же время высокий коэффициент (8—11) солености, полученный при пермутировании породы раствором хлористого бария, еще не говорит окончательно о ее морском происхождении; решить вопрос может помочь другой коэффициент $E_{Ca} : EMg$, но для окончательного определения условий образования породы необходимо изучить ее отношение к раствору поваренной соли. Если порода отдает в такой раствор алюминий, то это значит, что она никогда не приходила в соприкосновение ни с морской, ни с жесткой пресной водой, как бы мала эта жесткость ни была, а отложилась в пресноводном застойном бассейне, вода которого не содержала растворенных солей в заметных количествах и была принесена туда либо ветром, либо потоком с совершенно мягкой водой. Таким образом, один опыт действия раствора поваренной соли на породу позволит убедиться, содержит ли порода сульфат (проба раствора в 20 мл) и отдает ли в раствор алюминий (проба в 50 мл).

Отдавая в раствор поваренной соли алюминий, порода значительно изменяет свою способность к обменным реакциям пермутитового характера; в этом случае происходят, надо думать, изменения, аналогичные тем, которые имеют место при действии хлористого магния на цеолиты (см. выше). Однако химический характер этих процессов остается неясным, и поэтому реакция глинистых пород, образовавшихся в застойных бассейнах

¹ «Советская геология», 1947, сборник 19, стр. 40.

с пресной водой, с раствором хлористого натрия должна привлекать к себе внимание исследователя. Не подлежит никакому сомнению, что полученные при таких опытах результаты позволят разрешить ряд вопросов об условиях переноса обломочного (кластического) материала.

После приведения в равновесие системы глинистая порода и раствор поваренной соли пипетируют определенный объем конечного раствора и через фильтр вливают его в стакан: двукратная промывка фильтра горячей дистиллированной водой обязательна. Во взятой пробе определяют окись алюминия, осадив ее аммиаком, кальций и магний—обычными способами. Расчеты получаемых при таких опытах результатов говорят вполне убедительно, что обменная способность глинистой породы претерпела существенные изменения.

Для установления характера этих изменений необходимо ввести в реакцию с поваренной солью значительные количества породы, отделить ее от конечного раствора с помощью центрифуги, промыть декантацией до полного удаления хлористого натрия, высушить и подвергнуть исследованию на ее обменную способность с раствором хлористого бария.

Кроме указанных способов, глинистые осадочные породы можно характеризовать еще их способностью окисляться марганцевоокислым калием в кислой среде. Окисляемость осадочных пород обуславливается присутствием органических соединений, закиси железа и в некоторых случаях низших окислов железа — субоксидов. Так как величина окисляемости дает указания на прошлое осадочной породы, то она также заслуживает внимания.

Необходимо различать два рода окисляемости: одна обуславливается присутствием в породе органических соединений, а другая — низших окислов железа. Первая не может быть определена прямым путем и находится по разности между величиной общей окисляемости и величиной минеральной окисляемости. Для определения общей окисляемости навеска породы нагревается на кипящей бане с определенным объемом титрованного раствора перманганата калия в присутствии избытка серной кислоты. Не вошедший в реакцию перманганат оттитровывается раствором щавелевой кислоты.

Для определения минеральной окисляемости навеску породы нагревают на кипящей бане в мерной колбе с разбавленной серной кислотой в атмосфере углекислоты в течение 30 минут при частом взбалтывании; охладив колбу, доводят объем жидкости до метки дистиллированной водой, не содержащей воздуха, дают отстояться и затем снимают определенный объем для титрования раствором перманганата.

Способность глинистых пород к реакциям обмена пермутитового характера меняется при нагревании до ста градусов и выше в течение короткого времени, измеряемого днями. Само собой разумеется, нагревание необходимо вести в условиях, исключающих возможность соприкосновения измельченной породы с воздухом. Для изучаемой породы определяют обменную способность до нагревания и после; если порода изменит свою обменную способность после нагревания, то это значит, что она за все время своего существования ни разу не нагревалась до температуры опыта, так как изменения обменной способности глинистых пород протекают необратимо.

Нельзя ограничиваться определением изменения обменной способности; необходимо изучать также изменение под влиянием нагревания других свойств глинистых пород — их адсорбционной способности по отношению к водяному пару и растворенным в воде красителям.

Такие определения необходимо производить для установления температурного режима, который пришлось пережить осадочной породе. Весьма желательно, однако, детально исследовать влияние нагревания до

различных температур на свойства наиболее типичных глинистых осадочных пород.

Заслуживает внимания также изменение свойств глинистых пород под влиянием охлаждения до различных температур; не исключена возможность, что обстоятельные исследования в этом направлении создадут фундамент для решения вопросов о температурном режиме в областях нынешнего распространения вечной мерзлоты и оледенений прежнего времени.

При всех таких исследованиях необходимо строго придерживаться выработанной методики и без крайней нужды не изменять ее, так как в противном случае получаемые разными лабораториями результаты окажутся трудно сравнимыми или даже совсем несравнимыми. В случае, если изменение методики может привести к получению более точных результатов или же вызовет значительное расширение области исследования, введение новых способов работы весьма желательно и необходимо; но в этих случаях автор нововведения в первом же своем печатном отчете должен дать подробное описание новой методики и мотивировку, почему он нашел необходимым ввести ее. Следующая глава посвящается методике исследования глинистых осадочных пород.

Глава III

АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Общая обстановка лаборатории сама по себе достаточно ярко характеризует результаты производимых в ней анализов; грязь в помещении, окурки на полу и даже на столах, загромождение столов грязной посудой неизбежно связаны с небрежными работой и записью наблюдений, все же вместе гарантирует никуда негодные результаты анализов, а стало быть, и исследований в целом. Не надо ни на минуту забывать, что каждое научное исследование начинается анализом и кончается анализом с целым рядом анализов посередине. Русский народ не верит в возможность найти хороший обед в доме, в котором ворота вымазаны в тесте; кулинарные способности хозяйки такого дома ему заранее известны; основатели знаменитых русских школ не верили в возможность хороших анализов у химика, платье которого сожжено кислотами, а рабочий стол представляет мусорную яму.

В силу сказанного всякая хорошо поставленная лаборатория должна блистать чистотой. В такой лаборатории:

- 1) в весовой никогда не курят;
- 2) весы содержатся в чистоте, в шкафу всегда стоит стакан с хлористым кальцием, покрытый слоем ваты;
- 3) столы не загромождены посудой, не покрыты пылью;
- 4) вся посуда после работы немедленно моется и устанавливается в шкафах, полки которых покрыты чистой фильтровальной бумагой;
- 5) стеклянные палочки с оплавленными концами;
- 6) трубочки у всех приборов оплавлены, а промывалки с неоплавленными трубочками считаются позорным явлением;
- 7) разновесы проверены;
- 8) мерная посуда калибрована самим работником;
- 9) пипетки всегда накрыты пробирками соответствующих диаметров;
- 10) бюретки наполнены водой до верха;
- 11) реактивы установлены на полках в определенном порядке;
- 12) основные титрованные растворы щелочей и кислот связаны надлежащим образом с бюретками и пипетками и т. д.

Записи наблюдений ведутся аккуратно, достаточно полно, но без многословия; хорошую запись может прочесть всякий химик, а не только автор. Начало всякого опыта следует датировать, так как эта дата часто бывает нужна впоследствии. Каждый ведет запись соответственно характеру его работы, вкусу и привычкам, но у хорошего химика всегда найдется чутье, которое подскажет ему, как вести запись в каждом отдельном случае достаточно полно, но без разгильдяйской размашистости и ненужной экономии, часто переходящей в скарденничество.

При исследовании осадочных пород от химика требуется еще исключительно внимательное отношение к пробам; он не должен забывать, что пробы достаются с большим трудом и получение их связано со значительными расходами, вне зависимости от того, получают ли их при бурении или собирают во время экспедиций; при этом подавляющее большинство проб второй раз не может быть получено; поэтому бережное отношение к пробам обязательно; необходимо беречь каждый грамм, а по окончании анализа убирать остатки в музей, надлежащим образом организованный. Для анализа проба измельчается в стальной ступке таким образом, чтобы она без остатка прошла через сито с отверстиями в 0,5 мм. Измельченная проба хранится в баночке с притертой пробкой. В весовую проба вносится только на время взвешивания; загромождать столы для весов пробами совершенно недопустимо. Измельчать всю пробу не следует; для анализа берут лишь необходимое количество с небольшим избытком, остальное же хранят в кусках с паспортами геологов.

Каждая поступающая в химическую лабораторию проба осадочной породы должна иметь, кроме паспорта с указанием времени и места взятия, номера буровой и глубины залегания, еще геологическую характеристику с обозначением обнаруженной фауны, названия породы, геологического периода, к которому она относится, и т. д.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Определять воду в глинистых породах принято путем высушивания на воздухе в сушильном шкафу при 110°, иногда при 120°, а то и при более высокой температуре; здесь пока царит полный произвол, и для окончательного выбора температуры, при которой надо вести определение содержащейся в глинистых породах воды, крайне желательны новые обстоятельные исследования. Однако сейчас уже можно утверждать, что указанный способ не дает сколько-нибудь удовлетворительных результатов, так как во время высушивания некоторые глины будут сильно окисляться, что вызовет увеличение в весе и, следовательно, ошибку в определении; у богатых органическими веществами пород (углистых аргиллитов и алевролитов) нагревание до 150° может вызвать разложение углистой массы и одновременное окисление ее. Оценить цифрой все эти влияния невозможно, а потому приходится совершенно отказаться от этого способа.

Проще и лучше всего остановиться на способе одновременного определения воды прямым и косвенным (по разности в весе) способом при условии нагревания глинистой породы в атмосфере индифферентного газа. Навеска породы не должна быть меньше 10 г, так как многие из них содержат не более 1,5% воды, удаляемой при 110—120°; при меньших навесках ошибка определения слишком велика по понятной причине. Навеску берут в фарфоровую или стеклянную, сделанную из трубки, лодочку следующих размеров: высота 15 мм, ширина у дна 12 мм и сверху 15 мм, длина 80 мм.

Лодочку с навеской помещают в стеклянную трубку длиной 200 мм и диаметром 24 мм в свету; оба конца трубки закрываются каучуковыми пробками, запудренными тальком. Оплавлять концы трубки необходимо с особым вниманием; нельзя допускать образования оплывов или уменьшения диаметра трубки хотя бы на долю миллиметра; в этом случае неплотности между пробкой и стенками трубки обеспечены; при нагревании необходимо постоянно поворачивать трубку и прекратить нагрев, как только сгладятся острые края.

Трубка помещается в латунный шкаф с тремя патрубками: два в середине боковых стенок диаметра 30 мм для трубки и один в крышке диаметра 15 мм для термометра. Размеры шкафа: длина 210 мм, высота и ширина по 120 мм. Нагрев газовый или электрический; более удобен газовый нагрев с терморегулятором. Термометр проходит через корковую пробку, трубка лежит на прокладках из асбестового картона.

На переднем конце трубки через каучуковую пробку проходит трубочка с шариком поглотительного прибора — U-образной трубки с зерненым хлористым кальцием; к ней присоединяется гусёк (рис. 15) с двумя-тремя каплями серной кислоты; назначение гуська — предохранять поглотительный прибор от попадания влаги из окружающего пространства. Необходимо запирать именно гуськом, а не хлоркальциевой трубкой,

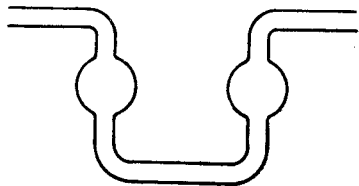


Рис. 15.

так как прыгающая в нем капля серной кислоты позволяет следить за скоростью выхода газа из трубки. На заднем конце трубки через пробку проходит трубочка, соединенная посредством каучука соответствующего диаметра с сушильным прибором, который состоит из большой U-образной трубки с зерненым хлористым кальцием и натронной известью и промывалки Дрекселя с концентрированной серной кислотой. Каучук, соединяющий трубку с сушильным прибором, несет зажим Гоффмана, с помощью которого регулируют впуск газа в трубку. За ходом газа следят по пузырькам в промывалке Дрекселя и по движениям серной кислоты в гуське; только при такой постановке опыта можно знать, исправен ли прибор и нет ли где-нибудь незаметной для газа трещины. Промывалку Дрекселя соединяют с газометром; в качестве индифферентного газа берут азот. Пускать газ в сушильные приборы прямо из стального баллона не следует, так как на редукционные вентили никогда нельзя полагаться.

Начинают опыт с нагревания шкафа до 110° и регулирования притока светильного газа в горелку; в это время через трубку, передний конец которой закрыт гуськом, вставленным в пробку, пропускают медленный ток азота, чтобы основательно просушить ее.

Отрегулировав нагрев шкафа и ток азота, взвешивают U-образную трубку без каучуков и берут навеску породы в лодочку; лодочка с навеской породы переносится из весовой к прибору в стеклянной пробирке с притертой пробкой и короткими ножками у переднего конца (рис. 16).

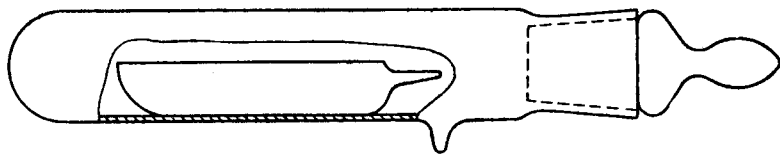


Рис. 16.

Ставить лодочку с навеской в эксикатор нельзя по понятной причине.

Сначала соединяют прибор с U-образной трубкой, а эту последнюю с гуськом; пробку, в которую вставлена U-образная трубка обязательно смазывают тальком. Лучше иметь две пробки; одну для гуська, а другую для U-образной трубки, так как почти невозможно подобрать эти приборы с соединительными трубочками одинакового диаметра.

Пробка должна плотно входить в трубку на 4—5 мм и высовываться из

трубки на 7—8 мм; лишнее должно быть ровно срезано мокрым ножом с одного или другого конца; более длинную пробку трудно снимать с U-образной трубки. Перед надеванием пробки на поглотительный прибор следует подуть в ее отверстие, чтобы там ничего не осталось, что может попасть в прибор. Надев пробку и смазав ее тальком, соединяют прибор с трубкой. Пробка только в том случае хорошо держит, если ее нельзя вставить в трубку на указанную глубину без предварительного смазывания тальком.

Надев приборы (их подвешивают на сделанных из проволоки крючках к стеклянной палочке, зажатой в штатив), вынимают из заднего конца трубки пробку, не прекращая тока газа, быстро вставляют лодочку в трубку, продвигают ее с помощью стеклянной палочки с крючком до середины трубки (дверка шкафа открыта и движение лодочки ясно видно) и закрывают трубку и дверку шкафа; опыт начат. Нагревание продолжается от полутора до двух часов. По истечении этого срока трубке дают остыть и разнимают прибор, прекратив предварительно ток газа. Сначала отнимают гусек, затем U-образную трубку, снимают с нее пробку и поворачивают притертые пробки, а если их нет, надевают на отводные трубочки каучуки, закрытые с одного конца кусочками оплавленных палочек. После этого закрывают передний конец трубки пробкой с гуськом, отнимают заднюю пробку и, открыв дверку шкафа, вытягивают лодочку до конца трубки, захватив ее стеклянным крючком за ушко; после этого лодочку спускают осторожно в трубку с ножками с помощью стального пинцета, закрывают ее и относят вместе с поглотителем в весовую, где последний должен постоять четверть часа, чтобы принять температуру комнаты. Взвесив приборы, начинают повторное высушивание в том же приборе до постоянного веса поглотителя.

U-образные трубки должны быть с притертыми плотными пробками, в каждой из которых на боковой стороне сделано отверстие, при повороте попадающее точно на отверстие соединительной трубочки. Пробки должны быть хорошо пришлифованы и держать без смазки; во избежание заедания и для достижения большей плотности пробки смазывают слегка вазелином или сплавом вазелина с ланолином, вытирают полотенцем и, слегка нагрев, вставляют в трубки, наполненные хлористым кальцием, прикрытым сверху тонким слоем ваты; ватой следует также рыхло наполнить пробки; это гарантирует поглотитель от уноса током газа пылинок хлористого кальция.

Если нет U-образных трубок с притертыми пробками, то можно с успехом пользоваться простыми трубками. Наполнив оба колена зерненым хлористым кальцием, покрывают последний ватной пробкой, доходящей до соединительных трубок, и подбирают к каждому колену корковые пробки, которые необходимо обжечь в пробочном жоме. Отжатые пробки срезают с более толстого конца так, чтобы они вошли в колена трубки сполна и сверху осталось еще свободное пространство между пробкой и краями трубки глубиной в 1 мм; это пространство заливают менделеевской замазкой так, чтобы на ней не было пузырьков воздуха; для этого замазка должна быть достаточно текучей, что бывает около 90—100°. Приготовленную трубку закрывают каучуковыми трубочками со вставленными в другой конец оплавленными стеклянными палочками. Перед взвешиванием запирающие каучуковые трубочки снимают, а соединительные боковые трубочки и весь прибор тщательно вытирают чистым носовым платком или чистейшим полотенцем.

Вес поглотителя считается постоянным, когда прибор при повторных взвешиваниях показывает неправильные колебания в ту и другую сторону в пределах ошибки взвешивания.

Прибыль веса в поглотительном приборе дает количество воды, выделившейся из породы. Это количество, как и убыль веса глинистой породы, выражают в процентах от исходной навески.

Поглощать выделяющуюся при высушивании породы воду можно только хлористым кальцием; пользоваться для этого серной кислотой нельзя, так как последняя поглотит продукты разложения органических веществ (этилен, ацетилен).

Регулировать температуру в сушильном шкафу гораздо удобнее с помощью постоянно кипящей жидкости. С этой целью строят шкафы тех же размеров, но с двойными стенками, двумя патрубками с боков для сушильной трубки и двумя патрубками сверху; один из них через двойную крышу ведет во внутреннее пространство и служит для термометра; другой же, более широкий, ведет в пространство между стенками и служит 1) для наливания постоянно кипящей жидкости и 2) для соединения с хорошо действующим шариковым обратным холодильником. В таком шкафу также имеется дверка, через которую можно видеть трубку и все в ней находящееся.

В качестве постоянно кипящей жидкости берут толуол с т. кип. 110° при атмосферном давлении. Пользоваться для определений воды металлическими трубками и вообще непрозрачными приборами нельзя; в этих случаях при извлечении лодочки с навеской крючок несколько раз попадает в середину лодочки и разбрасывает навеску по трубке, прежде чем зацепит лодочку за ушко; иными словами, непрозрачный прибор гарантирует неверные результаты.

Для определения в породах содержания воды, удаляемой при более высокой температуре (150° , 200°), можно пользоваться описанным шкафом с газовым нагревом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОРОДАХ КАРБОНАТОВ

Для определения содержащихся в породе карбонатов необходимо разложить их соляной кислотой и взвесить выделившуюся при этом углекислоту. При определении надо стремиться к тому, чтобы 1) изолировать адсорбированную породой углекислоту воздуха и не взвесить ее вместе с выделенной из карбонатов; 2) не допустить в прибор углекислоты воздуха; 3) выделить, собрать и взвесить всю углекислоту карбонатов и 4) не допустить хлористого водорода в прибор для поглощения углекислоты. Этого можно достигнуть, располагая прибор следующим образом: просасываемый через весь прибор воздух сначала проходит два дрекселя с раствором едкого кали (1 : 1), поступает в колбу с породой (рис. 17), откуда в U-образную трубку со стеклянной ватой и мелкими кристаллами азотнокислого серебра, затем в две промывалки с крепкой серной кислотой¹ и, наконец, во взвешенную U-образную трубку с натронной известью и хлористым кальцием для поглощения углекислоты; за ней следует вторая такая же трубка — контрольная; заканчивается прибор предохранительной хлоркальциевой трубкой, за которой следует каучук к водоструйному насосу или аспиратору.

Для разложения карбонатов применяется колба с хорошо шлифованной отводной трубкой-холодильником и впаянной сбоку воронкой, также снабженной шлифованной приводящей трубкой.

В колбу помещают от 2 до 5 г породы (обратное взвешивание на точных весах), обливают ее 50 мл дистиллированной воды, взбалтывают до

¹ Эти промывалки можно заменить одним хорошо действующим змеевиком с серной кислотой.

полного смачивания породы и осторожно кипятят на сетке в течение 30 минут для удаления оклюдированных газов. После этого колбу присоединяют к холодильнику, в воронку вливают 50 мл 20%-ной соляной кислоты, соединяют ее с приводящей воздух трубкой и включают колбу в прибор, присоединяя приводящую трубку воронки к дресселям с раствором едкой щелочи, а отводную трубку холодильника к U-образной трубке с азотнокислым серебром. Пустив в ход водоструйный насос, вводят медленно соляную кислоту в колбу, а затем пропускают струю воздуха (около 2 л в час), регулируя работу насоса. Содержание колбы необходимо осторожно, но часто взбалтывать, чтобы кислота смочила всю породу, и через 10 минут после начала медленно нагревать с таким расчетом, чтобы в течение 30 минут довести жидкость до кипения. Прокипятив 10—15 минут, опыт считают законченным. Не прекращая просасывания воздуха, а лишь значительно замедляя его, дают несколько остыть колбе и затем разбирают прибор. U-образные трубки с натронной известью взвешивают вторично.

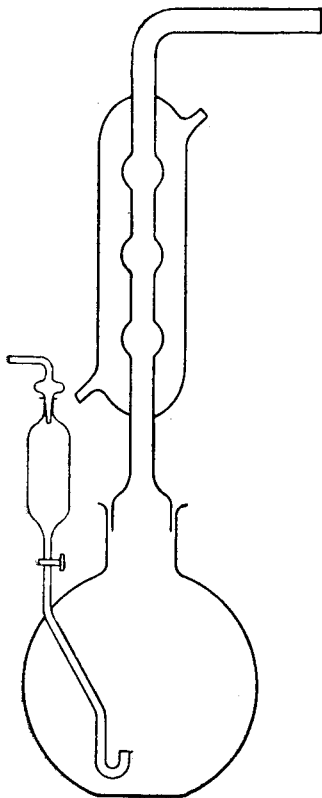


Рис. 17.

По окончании опыта оставшаяся в колбе жидкость должна бурно разлагать карбонат кальция; эта проба обязательна. Содержание углекислоты дается в процентах от воздушно-сухой породы.

В описанном приборе один дрессель с раствором щелочи можно заменить большой U-образной трубкой с натронной известью. Как правило, глинистые породы легко смачиваются водой, а потому определение в них карбонатов не представляет затруднений, что часто бывает при анализе каменных углей, которые трудно смачиваются водой и водным раствором соляной кислоты.

Иногда бывает невозможно достать колбу с шлифованным холодильником и впаянной капательной воронкой; в таком случае можно в лаборатории сконструировать прибор, пользуясь круглодонной колбой с коротким горлом на 0,5 л, обыкновенной капательной воронкой, холодильником на 3—4 шарика и каучуковыми пробками, как это показано на рис. 18. Этот прибор представляет некоторые преимущества в тех случаях, когда исследуемые порошки трудно смачиваются водой. Для достижения полного смачивания внесенную в колбу навеску порошка обливают 50 мл воды, закрывают колбу цельной пробкой, сильно встряхивают содержимое, дают стечь жидкости на дно колбы, осторожно вынимают пробку, смывают приставшие к ней крупинки в колбу струей воды из промывалки, смывают также стенки колбы и затем ведут опыт, как описано выше. Метод этот предложен Фрезениусом сто лет назад; он оказался безупречным при многократных испытаниях, а потому ни в каких улучшениях не нуждается. Попытка заменить в первой U-образной трубке азотнокислое серебро медным купоросом представляет глупость, так как выходящий из прибора газ необходимо освободить не только от сероводорода, который выделяется из глин довольно редко, но и от хлористого водорода, который всегда находится в газе.

Иногда бывает невозможно достать колбу с шлифованным холодильником и впаянной капательной воронкой; в таком случае можно в лаборатории сконструировать прибор, пользуясь круглодонной колбой с коротким горлом на 0,5 л, обыкновенной капательной воронкой, холодильником на 3—4 шарика и каучуковыми пробками, как это показано на рис. 18. Этот прибор представляет некоторые преимущества в тех случаях, когда исследуемые порошки трудно смачиваются водой. Для достижения полного смачивания внесенную в колбу навеску порошка обливают 50 мл воды, закрывают колбу цельной пробкой, сильно встряхивают содержимое, дают стечь жидкости на дно колбы, осторожно вынимают пробку, смывают приставшие к ней крупинки в колбу струей воды из промывалки, смывают также стенки колбы и затем ведут опыт, как описано выше. Метод этот предложен Фрезениусом сто лет назад; он оказался безупречным при многократных испытаниях, а потому ни в каких улучшениях не нуждается. Попытка заменить в первой U-образной трубке азотнокислое серебро медным купоросом представляет глупость, так как выходящий из прибора газ необходимо освободить не только от сероводорода, который выделяется из глин довольно редко, но и от хлористого водорода, который всегда находится в газе.

Иногда бывает невозможно достать колбу с шлифованным холодильником и впаянной капательной воронкой; в таком случае можно в лаборатории сконструировать прибор, пользуясь круглодонной колбой с коротким горлом на 0,5 л, обыкновенной капательной воронкой, холодильником на 3—4 шарика и каучуковыми пробками, как это показано на рис. 18. Этот прибор представляет некоторые преимущества в тех случаях, когда исследуемые порошки трудно смачиваются водой. Для достижения полного смачивания внесенную в колбу навеску порошка обливают 50 мл воды, закрывают колбу цельной пробкой, сильно встряхивают содержимое, дают стечь жидкости на дно колбы, осторожно вынимают пробку, смывают приставшие к ней крупинки в колбу струей воды из промывалки, смывают также стенки колбы и затем ведут опыт, как описано выше. Метод этот предложен Фрезениусом сто лет назад; он оказался безупречным при многократных испытаниях, а потому ни в каких улучшениях не нуждается. Попытка заменить в первой U-образной трубке азотнокислое серебро медным купоросом представляет глупость, так как выходящий из прибора газ необходимо освободить не только от сероводорода, который выделяется из глин довольно редко, но и от хлористого водорода, который всегда находится в газе.

Иногда бывает невозможно достать колбу с шлифованным холодильником и впаянной капательной воронкой; в таком случае можно в лаборатории сконструировать прибор, пользуясь круглодонной колбой с коротким горлом на 0,5 л, обыкновенной капательной воронкой, холодильником на 3—4 шарика и каучуковыми пробками, как это показано на рис. 18. Этот прибор представляет некоторые преимущества в тех случаях, когда исследуемые порошки трудно смачиваются водой. Для достижения полного смачивания внесенную в колбу навеску порошка обливают 50 мл воды, закрывают колбу цельной пробкой, сильно встряхивают содержимое, дают стечь жидкости на дно колбы, осторожно вынимают пробку, смывают приставшие к ней крупинки в колбу струей воды из промывалки, смывают также стенки колбы и затем ведут опыт, как описано выше. Метод этот предложен Фрезениусом сто лет назад; он оказался безупречным при многократных испытаниях, а потому ни в каких улучшениях не нуждается. Попытка заменить в первой U-образной трубке азотнокислое серебро медным купоросом представляет глупость, так как выходящий из прибора газ необходимо освободить не только от сероводорода, который выделяется из глин довольно редко, но и от хлористого водорода, который всегда находится в газе.

ПОТЕРЯ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Для определения величины потери при прокаливании 2—3 г породы помещают в фарфоровый тигель высотой 24 мм, диаметр дна 18 мм, диаметр отверстия 32 мм. Брать высокие тигли для этих определений не следует, так как в них долго длится прокаливание вследствие плохого доступа воздуха. Тигель помещают в треугольник с фарфоровыми муфтами и нагревают на горелке Теклю сначала небольшим пламенем в течение одной-двух минут, а затем полным огнем в течение тридцати минут при открытом тигле. Дав остыть тиглю в эксикаторе, определяют взвешиванием потерю. Повторное прокаливание и взвешивание обязательны; при значительном изменении веса после второго прокаливания (больше 0,3% от навески) необходимо новое прокаливание.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ

В главе I было выяснено, что валовой анализ глин не может привести к числам, способным достаточно полно охарактеризовать породу; там же были приведены цифры, полученные при анализе одной и той же глины, пробы которой были взяты в разных точках месторождения. Из этих цифр легко сделать заключение, что валовой состав глин одного и того же месторождения колеблется в широких пределах, далеко превышающих ошибки обычных методов анализа. Отсюда следует, что нет никакой необходимости стремиться к особой точности анализа глин и для этого прибегать к специальным методам определений, что часто покупается большой затратой труда и времени. В подавляющем большинстве случаев определения металлов, входящих в состав глин в незначительном количестве (Ti, Mn, Ba), а также серы и фосфора не имеют значения, и поэтому можно ограничиться обычными определениями содержания SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ; но зато необходимо самым тщательным образом определить в отдельной пробе содержание закиси железа, так как эта величина в некоторых случаях дает важные указания на условия образования породы, и сульфатов. Исключительный интерес представляет определение содержания в глинистых породах субоксидов железа, однако в настоящее время мы не располагаем соответствующим способом, его предстоит еще выработать и тщательно проверить.

Основным условием для получения верных результатов анализа в пределах возможной для выбранных методов точности является чистота применяемых реактивов; поэтому химик сам должен проверить свои реактивы, не полагаясь на фабричные надписи «химически чистый» или на сообщение другого химика, что он проверял реактив.

Вторым важным условием является выдержанность концентраций растворов, применяемых для осаждения, промывания или растворения. Избыток осадителя безусловно необходим, но большой избыток вреден. В качестве примера можно привести осаждение сульфата хлористым барием; сульфат бария обладает заметной сорбционной способностью по отношению к хлористому барию, причем

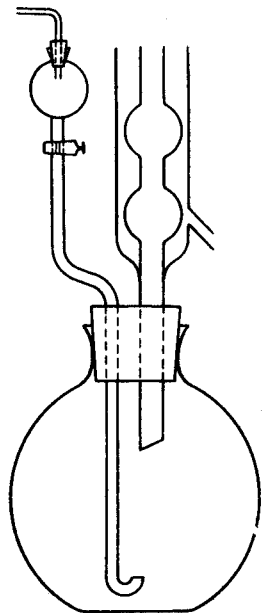


Рис. 18.

количество сорбированной соли является функцией концентрации. Отмывать адсорбированную соль тем труднее, чем больше удержал ее сульфат бария после осаждения, — требуется большое число промываний, чтобы довести до нуля концентрацию хлористого бария в промывной воде. Ввиду этого следует избегать большого избытка реактива; достигнуть этого можно только при осаждении определенным объемом раствора реактива определенной, всегда одинаковой концентрации; перед осаждением надо грубо высчитать, какой объем реактива необходим в данном случае.

Ввиду сказанного все растворы реактивов, за исключением случаев применения насыщенных растворов (например, оксалат аммония) должны быть определенных концентраций, выражаемых в нормах (это удобнее) или в процентах.

Для анализа около 2 г породы растирают в пыль в агатовой или стальной ступке. 1 г породы, взятой в платиновый тигель с точностью до 0,0002 г, смешивают с 3 г безводной чистой соды, взятой в тот же тигель с точностью до 0,01 г, с помощью платиновой проволоки; последнюю смывают затем 1 г соды на часовом стекле и переносят эту соду в тигель.

Применяемая сода должна без остатка и без малейшей мути растворяться в воде и не давать в течение часа реакции на сульфат (проба хлористым барием в солянокислой среде).

Смесь породы с содой сплавляют на паяльной лампе, медленно подымая температуру, до прекращения выделения пузырьков газа и образования прозрачного сплава (видно дно тигля). Тигель в горячем состоянии переносят щипцами в холодную воду, погружая его до половины; при этом сплав, как правило, отстает от стенок и легко выпадает при опрокидывании тигля. Это, однако, имеет место далеко не всегда. В том и другом случае тигель со сплавом переносят в стакан, обливают осторожно 10%-ной соляной кислотой и закрывают часовым стеклом. Довольно сильное вначале выделение углекислоты постепенно замедляется, так как образующаяся кремневая кислота оседает на сплаве в виде корки и затрудняет доступ соляной кислоты к еще не разложенному сплаву. В этот момент стакан ставят на сетку и нагревают до кипения¹. Кипячение способствует перемешиванию и отрыванию образующейся кремнекислоты от сплава. Полезно также для ускорения растворения при помощи палочки механически удалять со сплава осевшую кремнекислоту.

Когда весь сплав разложен и на дне стакана не нащупываются палочкой твердые кусочки, тигель захватывают стеклянным крючком и тщательно смывают в стакан снаружи, а затем, сняв с крючка, смывают внутри, применяя для этого в обоих случаях сильную струю воды из промывалки.

Все содержимое стакана количественно переносят в платиновую или, при отсутствии таковой, в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

При известной опытности аналитика разложение сплава следует вести в чашке. Выпаривание надо производить под тягой, которая должна иметь стеклянную крышу и содержаться в исключительной чистоте; при отсутствии такой тяги выпаривать надо под опрокинутой воронкой, удерживаемой над чашкой в зажиме штатива; это значительно замедляет выпаривание. Сухой остаток обливают концентрированной соляной кислотой (контроль на чистоту) и снова выпаривают досуха на водяной бане. Эту операцию необходимо повторить. Оста-

¹ При анализах для нагревания следует пользоваться газовой горелкой, так как электрические нагревательные приборы трудно регулировать; следует помнить, что кипение жидкости с осадком всегда сопровождается перегреванием и сильными толчками, способными выбросить часть осадка.

ток смачивают концентрированной соляной кислотой, оставляют на полчаса при обыкновенной температуре, обливают водой (около 100 мл), кипятят и, дав осесть кремневой кислоте, промывают ее три-четыре раза горячей водой декантацией через беззольный фильтр. При промывании осадков следует всегда помнить правило: не следует давать осадку высыхать на стенках стакана, так как потом его нельзя смыть начисто; во избежание этого надо научиться вливать струей из промывалки такое количество воды, которое смывает осадок на дно и в то же время поместится сразу на фильтре.

Перенеся осадок на фильтр, промывают его еще несколько раз горячей водой, стараясь согнать его в угол фильтра (проба на отсутствие хлора капли промывной воды на фарфоровой пластинке обязательна).

Промытый осадок кремневой кислоты вместе с фильтром без предварительного высушивания кладут в платиновый тигель, прокаливают и взвешивают. При таком способе работы получается совершенно белая кремневая кислота, содержащая лишь следы окиси алюминия.

В описанных условиях незначительная часть кремневой кислоты (около 0,3% от всей кремневой кислоты; при содержании ее в породе 50—60% ошибка меньше 0,2%) ускользает от взвешивания; уловить это количество можно при повторном выпаривании фильтрата и новой обработке осадка крепкой соляной кислотой; однако ошибка так мала, что не может оказать влияния на выводы, делаемые на основании результатов валового анализа, а потому затрата времени на вторичное выпаривание нерациональна. Гораздо удобнее собирать фильтрат от кремневой кислоты и промывные воды прямо в мерную колбу на 500 мл. Фильтрат от кремневой кислоты вместе с промывными водами переносят количественно в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. 100 мл раствора (калиброванная пипетка!) вливают в стакан и, нагрев до кипения, постепенно осаждают аммиаком до резкого запаха, после чего продолжают нагревать до слабого, едва заметного кипения, пока хлопьевидный осадок не свернется в крупинки и не упадет на дно, а избыток аммиака не будет удален настолько, что запах его едва будет ощущаться.

Большой избыток аммиака заметно растворяет окись алюминия. Применяемый для осаждения полуторных окислов аммиак не должен содержать и следов карбоната. Поэтому продажный раствор аммиака необходимо перегонять над известью для освобождения от карбоната. Только такой аммиак и можно применять для количественных определений. В противном случае в осадок переходит значительное количество карбоната кальция.

Осадок полуторных окислов¹ промывают декантацией через беззольный фильтр горячей водой, переносят на фильтр и промывают на фильтре, стараясь смыть его в самый угол (проба каплей фильтрата на фарфоровой пластинке кислого раствора азотнокислого серебра обязательна). Сырой фильтр вместе с осадком кладут в фарфоровый тигель, осторожным нагреванием подсушивают и прокаливают до постоянного веса. Таким путем находят содержание F_2O_3 и Al_2O_3 во взятом объеме раствора; умножив его на 5, находят содержание полуторных окислов в 1 г породы.

Фильтрат от полуторных окислов вместе с промывными водами доводят до определенного объема в мерной колбе (200 мл) и в одной половине определяют сульфат, а в другой — окиси кальция и магния.

Для определения содержания сульфата половину раствора нейтрализуют соляной кислотой по метилоранжу, прибавляют 1 мл нормальной со-

¹ Осадок содержит и фосфорную кислоту; но количество ее так мало что им можно пренебречь; в нем находятся также TiO_2 и V_2O_5 .

ляной кислоты и, нагрев до кипения, осаждают 10 мл 10%-ного раствора хлористого бария, прибавляя последний при помешивании с такой скоростью, чтобы кипение жидкости не прекращалось. После внесения всего раствора хлористого бария стакан закрывают часовым стеклом и оставляют стоять по меньшей мере четыре часа при температуре, близкой к 100°.

При фильтровании сульфата бария необходимо декантировать крайне осторожно, избегая малейших взмучиваний осадка, до тех пор, пока оставшееся количество жидкости не поместится на фильтре; этот остаток жидкости можно переносить на фильтр без боязни, что вместе с ним упадет и часть осадка, так как оставшийся на стенках стакана сульфат может быть немедленно смыт на дно промывной водой и потому не успеет подсохнуть; высохший же на стенках стакана сульфат бария струей воды из промывалки не смывается: его можно снять только с помощью палочки с куском каучука на конце или же по окончании фильтрования и промывания стереть беззольным фильтром, который потом надо сжечь вместе с главным фильтром; но этот способ работы является уже второсортным.

Промытый сульфат бария (контроль на полноту промывания обязателен) переносят на фильтр, смывая его струей воды из промывалки, сгоняют в угол, дают стечь и в сыром виде кладут в платиновый тигель. Поставив тигель в платиновый треугольник, нагревают его небольшим пламенем горелки Теклю, чтобы высушить и обуглить фильтр, а после прекращения выделения дыма снимают крышку тигля, дают большой огонь и прокаливают до образования совершенно белого осадка.

При прокаливании сульфата бария углистая масса от фильтра восстанавливает часть его до сернистого бария, который при хорошем доступе воздуха в тигель быстро сгорит до сульфата; поэтому осадок прокаливают 5—10 минут при нормальном положении тигля в треугольнике, а затем придают тиглю наклонное, почти лежащее положение и прокаливают у дна еще минут десять; при таком положении тигля происходит равномерное засасывание воздуха по нижней его стороне к осадку и выход воздуха по верхней. Для полной уверенности прокаленный в течение 5 минут осадок смачивают несколькими каплями слабой серной кислоты, дав ему предварительно остыть до комнатной температуры, подсушивают на малом пламени и прокаливают до полного удаления паров серного ангидрида (белый дым).

Для определения окиси кальция берут вторую половину раствора (как надо поступить, чтобы из мерной колбы в 200 мл взять 100 мл для определения сульфат-иона и точно 100 мл оставить для определения кальция и магния?). Проще взять для первого определения 100 мл ввиду малого содержания SO_4 в глинах, а для второго — 50 мл упаривают до небольшого объема, нагревают почти до кипения и осаждают насыщенным раствором щавелевокислого аммония. Дав постоять на водяной бане 2 часа и при комнатной температуре 3 часа, осадок готовят для определения его количества. В зависимости от того, имеют ли в виду произвести это определение весовым или же объемным путем, поступают двояко.

При определении весовым путем осадок промывают водой комнатной температуры декантацией и переносят на фильтр обычным способом. Промывать осадок оксалата кальция необходимо до полного удаления сульфат-иона, если таковой был в исходном растворе. В окончании промывания следует убедиться проверочной реакцией с небольшим объемом промывных вод. В зависимости от количества осадка и нагревание на бане, и отстаивание при комнатной температуре, и прокаливание могут длиться меньше, чем указано; при небольших осадках (0,02—0,01) можно уменьшить указанные промежутки времени вдвое и даже втрое. Фильтр вместе

с осадком кладут в фарфоровый тигель, подсушивают и прокаливают в течение 15 минут в муфеле или на горелке Теклю при температуре не ниже 900°; для остывания тигель помещают в эксикатор, в котором поглотителями влаги служат кусочки хлористого кальция, а углекислоты — куски едкой щелочи или зерненная натронная известь. Повторное прокаливание и новое взвешивание безусловно необходимы, если вес осадка превышает 0,01 г.

При определении объемным путем осадок оксалата кальция промывают декантацией, стараясь по возможности не переносить его на фильтр, не менее пяти раз, причем каждый раз дают стекать промывной воде до последней капли. Промытый осадок сейчас же, не давая ему высохнуть, смывают в тот же стакан, где находится главная часть оксалата кальция, ставят воронку с фильтром в штатив и промывают фильтр несколько раз подогретым слабым раствором серной кислоты, собирая его в стакан с осадком, чтобы смыть таким образом с фильтра всю щавелевую кислоту, оставшуюся там в виде кальциевой соли. Прибавив к полученному мутному раствору 20 мл 50%-ной серной кислоты и доведя объем жидкости до 300 мл (приблизительно), нагревают почти до кипения и титруют 0,05 н.¹ раствором перманганата; к концу титрования жидкость должна иметь температуру в 60°, в противном случае необходимо новое подогревание.

Фильтрат и промывные воды от щавелевокислого кальция упаривают на водяной бане до небольшого объема (около 150 мл), прибавляют в избытке раствор фосфорнокислого натрия, нагревают до кипения, к горячему раствору приливают 1/3 объема 10%-ного раствора аммиака, дают постоять при комнатной температуре до полного просветления жидкости и фильтруют, промывая осадок 2 1/2 %-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком высушивают на воронке, закрыв ее фильтровальной бумагой, при 110°, переносят осадок с фильтра в платиновый тигель, сталкивая его оттянутой и оплавленной стеклянной палочкой, которую после этого вытирают внутренней стороной фильтра, сжигают фильтр в платиновой спирали над тиглем, стоящим на фарфоровой тарелочке или на глянцевой черной бумаге, стряхивают золу в тигель и прокаливают последний до полной белизны осадка; лучше всего пользоваться для прокаливания электрическим муфелем.

Необходимо научиться свертывать фильтр и так обертывать его платиновой проволокой, чтобы зола не выпадала из него сама собой, а только после встряхивания. Сжигать фильтр надо до золы, побуждая горение углистой массы легким прикосновением горелки.

Довольно часто пирофосфат магния, несмотря на продолжительное прокаливание, остается черным, так как частички угля, получившиеся при разложении попавших в осадок ворсинок фильтра, не сгорают вследствие плохого доступа воздуха. В таких случаях пирофосфат надо смочить каплей азотной кислоты, легко подогреть для подсушки и снова прокалить.

Описанный ход определения магния дает удовлетворительные результаты; однако при таких работах, когда имеет особенное значение цифра для содержания магния, осаждение аммонийномагниевого соли фосфорной кислоты необходимо производить в отсутствие солей аммония; поэтому фильтрат и промывные воды от оксалата кальция выпаривают в чашке (лучше платиновой) досуха, осторожным прокаливанием удаляют аммонийные соли, остаток растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты, раствор отфильтровывают от частичек угля, промывают фильтр, фильтрат с промывными водами нагревают до кипения и осаждают фосфорнокислым натрием, как описано выше.

¹ При малом содержании кальция лучше брать более слабые растворы.

Белый остаток представляет собой пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$, вес которого и служит основанием для вычисления содержания окиси магния в растворе, а затем и в породе.

Для определения содержания окиси железа 100 мл фильтрата от кремневой кислоты осаждают аммиаком до ясного запаха, кипятят короткое время для достижения полного свертывания полуторных окислов, дают отстояться и декантируют через беззольный фильтр, избегая переносить осадок на фильтр; полуторные окислы тщательно промывают горячей водой, декантируя каждый раз после полного отстаивания, до отрицательной реакции на хлор в промывных водах. Оставшиеся в стакане окиси железа и алюминия растворяют в небольшом объеме 30%-ной серной кислоты, а фильтр в развернутом виде кладут на часовое стекло и растворяют осевшую на нем окись железа в 10%-ной серной кислоте; после этого фильтр тщательно смывают горячей водой в стакан с раствором полуторных окислов. Содержимое стакана количественно переносят в колбу Эрленмейера, снабженную пробкой с клапаном Бунзена, и восстанавливают зерненым цинком при слабом нагревании горелкой. Полнота восстановления должна быть проверена реакцией с роданистым аммонием на фарфоровой пластинке. Количество цинка, которое надо взять для восстановления окиси железа, высчитывают, принимая весь осадок полуторных окислов за окись железа; найденное число умножают на десять.

После восстановления и полного растворения цинка содержание окиси железа в растворе определяется титрованием раствором перманганата в обычных условиях. Применяемый для восстановления цинк должен быть проверен на чистоту.

Описанным способом устанавливается содержание в 100 мл раствора от кремневой кислоты: 1) сумма Al_2O_3 и Fe_2O_3 , 2) SO_3 , 3) CaO , 4) MgO , 5) Fe_2O_3 .

Вычитая из суммы для Al_2O_3 и Fe_2O_3 число для содержания Fe_2O_3 , находят содержание Al_2O_3 в 100 мл раствора. Умножив полученные числа на 5, находят содержание этих соединений в 1 г породы. Перейти отсюда к процентному содержанию просто. Взяв сумму из потери при прокаливании, SiO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , содержание щелочей находят по разности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОРОДЕ ОКИСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для определения окисей щелочных металлов необходимо перевести их в растворимое состояние, так как входящие в состав алюмосиликатов окиси калия и натрия не извлекаются сполна водой и слабыми кислотами. Разложение алюмосиликатов производится путем прокаливания их со смесью хлористого аммония и углекислого кальция. Ввиду больших колебаний в минералогическом составе глин происходящие при прокаливании процессы не могут быть выражены химическим уравнением. Это, собственно, и не имеет существенного значения; для нас важно только знать, что после прокаливании указанной смеси получается новая смесь, состоящая из силиката кальция, полуторных окислов, окисей щелочноземельных металлов и хлоридов щелочных металлов. Из этой смеси легко извлечь хлористые калий и натрий путем выщелачивания горячей водой.

При практическом выполнении разложения алюмосиликатов необходимо соблюдать целый ряд предосторожностей.

Прежде всего, необходимо иметь требующиеся для этой операции реактивы (хлористый аммоний и углекислый кальций) в совершенно чистом виде, без примеси щелочных солей. Для получения чистого хлористого аммония продажный препарат очищают возгонкой.

Для приготовления чистого углекислого кальция следует исходить из самого чистого известкового шпата. Последний растворяют в разбавленной соляной кислоте, раствор фильтруют, нейтрализуют аммиаком до ясного запаха, нагревают до кипения и осаждают углекислым аммонием. Осадок углекислого кальция тщательно промывают декантацией до отрицательной реакции на хлор, сушат и применяют в таком виде для разложения алюмосиликатов. Надо, однако, иметь в виду, что полученный препарат содержит незначительные количества хлористого натрия (0,01—0,02%). При обычных анализах глинистых пород этой примесью можно пренебречь. При необходимости же иметь точные результаты следует определить содержание в карбонате кальция хлористого натрия и вносить в определение щелочей соответствующую поправку.

При отсутствии чистого известкового шпата для получения препарата углекислого кальция можно пользоваться чистым хлористым кальцием. В этом случае к пятипроцентному раствору хлористого кальция прибавляют аммиака до резкого запаха, нагревают до кипения и осаждают раствором углекислого аммония. Осадок углекислого кальция промывают декантацией до отрицательной реакции на хлор, переносят затем на фильтр, сушат и применяют в таком виде для разложения алюмосиликатов. Однако анализом полученного препарата необходимо убедиться, что примесь щелочных солей незначительна и не может заметно повлиять на результаты анализа.

Следует помнить, что осадок карбоната кальция получается тем чище, чем лучше окристаллизованным он выпадает из раствора, так как при этом условии его сорбционная способность к растворенным веществам очень мала. Достигнуть этого можно очень медленным осаждением, т. е. очень медленным приливанием слабого (3%-ного) раствора углекислого аммония в кипящий раствор хлористого кальция.

Для определения содержания окислов щелочных металлов 1 г породы истирают в агатовой ступке (можно заменить ступкой из хорошей твердой стали) с 1 г хлористого аммония, прибавляют к смеси 3 г углекислого кальция, снова истирают и переносят смесь в платиновый тигель, стоящий на глянцевой черной бумаге, с помощью платинового шпателя. Ступку смывают растиранием в ней 1 г углекислого кальция, который затем также переносят в тигель. Тигель закрывают крышкой, ставят в отверстие асбестовой пластинки и нагревают небольшим пламенем горелки до прекращения выделения углекислоты, на что требуется 20—30 минут. После этого тигель прокалывают в течение часа на полном пламени горелки Теклю и дают охладиться. Тигель помещают в стакан и выщелачивают спекшуюся массу кипящей водой, разбивая палочкой крупные частицы. Когда спекшаяся масса рассыпается в порошок, раствор декантируют через фильтр, а осадок промывают четыре раза кипящей водой и переносят на фильтр, где еще несколько раз промывают водой, перемешивая весь осадок сильной струей из промывалки.

Осадок на фильтре испытывают на его отношение к соляной кислоте; он должен раствориться, оставив лишь чистую кремневую кислоту, но не окрашенную в красный цвет глину. Фильтрат содержит хлористые соли щелочных металлов, хлористый кальций и гидрат окиси кальция. Прибавив к нему аммиака до резкого запаха и нагрев до кипения, осаждают раствором углекислого аммония. Выпавший углекислый кальций отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат содержит щелочные соли. Осадок углекислого кальция также содержит щелочные соли. Его растворяют в возможно меньшем количестве разбавленной соляной кислоты и полученный раствор снова осаждают углекислым аммонием после нейтрализации аммиаком до резкого запаха. Отфильтровав карбонат кальция и промыв его горячей водой, новый фильтрат прибавляют к первому

и все выпаривают в платиновой чашке досуха; удалив из остатка аммонийные соли осторожным прокаливанием, смачивают остаток соляной кислотой, растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха и осаждают последние следы кальция насыщенным раствором щавелевокислого аммония. Дав постоять 12 часов, фильтруют, промывают оксалат кальция и полученный фильтрат выпаривают досуха во взвешенной платиновой чашке. Остаток прокаливают для удаления аммонийных солей и сжигания оксалатов, дают остыть, смачивают остаток соляной кислотой для разложения карбонатов, образовавшихся при прокаливании оксалатов, снова выпаривают досуха, слегка прокаливают, дают чашке остыть в эксикаторе и взвешивают. Таким путем находят сумму хлоридов щелочных металлов.

Растворив хлориды в воде, определяют содержание хлористого калия, осаждая его в виде хлороплатината.

К раствору хлоридов в фарфоровой чашке прибавляют раствор хлорной платины в соляной кислоте (платинохлороводородная кислота) в таком количестве, чтобы она могла превратить в хлороплатинат весь осадок, если бы он состоял из одного хлористого калия (обычно раствор хлорной платины содержит 10% $PtCl_4$). Оранжевый раствор выпаривают на близкой к кипению, но не кипящей водяной бане до образования кашеобразной массы и, не давая ей высохнуть, обливают абсолютным спиртом при помешивании стеклянной палочкой (лучше брать для этого метиловый спирт), дают постоять полчаса и фильтруют через взвешенный силикатный фильтр, тщательно смывают смесью спирта с эфиром¹ осадок с чашки и окончательно промывают его на фильтре. Прососав через фильтр воздух в течение 5—10 минут для удаления спирта, ставят фильтр в стаканчик и высушивают до постоянного веса при 140—160°. Лучше взвешивать силикатный фильтр до собирания осадка и после в специально подобранном стеклянном бюксе с шлифованной крышкой; сушить так же следует в этом бюксе.

Из веса хлороплатината калия (K_2PtCl_6) вычисляют количество хлористого калия² и по разности находят количество хлористого натрия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА

Многие осадочные породы содержат органические вещества, но определить их невозможно без полного разрушения и удаления минеральных веществ; последнее же практически также невыполнимо. Органические вещества, содержащиеся в породах в виде углистой массы, составляют доли процента, и не растерять их при разрушении всей минеральной массы едва ли возможно. Определять же органические вещества, т. е. содержание углерода и водорода, также невозможно, ибо мы не знаем содержания «конституционной» воды в породе. Ввиду этого приходится довольствоваться лишь приблизительным представлением о содержании органических веществ, которое можно составить по содержанию углерода в породе.

Для определения углерода навеску породы в 3—4 г надо прокалить в токе кислорода и собрать всю выделяющуюся при этом углекислоту. Прокалывание можно провести в тугоплавкой трубке, применяемой для сжигания органических веществ, а углекислоту, образующуюся при горении органических веществ и при разложении карбонатов кальция и магния, собрать в калиаппарате, пропустив предварительно выходящий из трубки газ через змеевик с серной кислотой для поглощения воды, как это делается при органическом анализе. Из всей собранной таким образом и

¹ 4 объема абсолютного спирта и 1 объем абсолютного эфира.

² Вес хлороплатината надо умножить на 0,3066.

взвешенной углекислоты необходимо вычесть углекислоту карбонатов, определенную в отдельном опыте, как описано выше.

Удалять углекислоту карбонатов обработкой породы разбавленной соляной кислотой с последующим промыванием и высушиванием совершенно недопустимо; соляная кислота переведет в раствор значительную часть минеральных составных частей, которые будут вымыты из породы; таким образом определение углерода приведет к слишком высокому числу. Этой ошибки можно легко избежать, сжигая породу в естественном состоянии и определяя в ней содержание карбонатной углекислоты, что можно сделать с большой точностью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПОРОД

Общую окисляемость породы находят нагреванием навески с определенным объемом титрованного раствора перманганата в присутствии серной кислоты.

0,2—0,3 г породы (обратным взвешиванием) нагревают при частом взбалтывании на кипящей водяной бане в течение 3 часов с 20 мл 0,05 н. раствора перманганата и 15 мл 25%-ной серной кислоты; по окончании нагревания избыток перманганата уничтожают избытком 0,1 н. раствора щавелевой кислоты; избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата. Результат опыта пересчитывают на 1 г породы, причем количество идущего на окисление перманганата выражают в миллилитрах децинормального раствора.

Для определения минеральной окисляемости 1,5 г (обратное взвешивание) породы в мерной колбе на 100 мл с бунзеновским клапаном нагревают с 25 мл 25%-ной серной кислоты на кипящей водяной бане при частом взбалтывании в течение 30 минут; перед внесением в колбу серной кислоты к навеске породы присыпают 2—3 г бикарбоната натрия, чтобы вытеснить из колбы воздух образующейся углекислотой и таким путем устранить возможность окисления закиси железа кислородом. По окончании нагревания колбе дают остыть, доливают до метки выкипяченной дистиллированной водой, дают отстояться и берут 50 мл раствора для титрования 0,05 н. раствором перманганата. Окисляемость пересчитывают на 1 г породы и выражают в миллилитрах 0,1 н. раствора перманганата. Вычитая из величины общей окисляемости величину минеральной окисляемости, находят органическую окисляемость. Для этих опытов необходимо измельчать породу в условиях, исключающих возможность окисления ее кислородом воздуха.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ СОЛЕННОСТИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Для этих определений необходимы:

1) 3%-ный раствор поваренной соли, не содержащей и следов солей кальция, магния и алюминия; этот раствор приготавливается простым отвешиванием поваренной соли с точностью до 0,01 г;

2) почти насыщенный раствор сульфата кальция, концентрация которого устанавливается точно весовым путем или титрованием оксалата; концентрацию выражают в граммах окиси кальция на 100 мл раствора¹;

3) децинормальный раствор химически чистого хлористого кальция; концентрация устанавливается точно весовым путем или титрованием оксалата раствором перманганата и выражается в граммах окиси кальция на 100 мл раствора¹;

¹ Этот необычный для химика способ выражения концентрации растворов представляет уступку почвоведом и технологам вод, которые продолжают говорить об обменных основаниями и т. д.

4) децинормальный раствор химически чистого хлористого бария; концентрация устанавливается точно весовым путем и выражается в граммах окиси бария на 100 мл раствора¹;

- 5) нормальный раствор соляной кислоты с пипеткой на 1 мл;
- 6) концентрированная соляная кислота;
- 7) нормальный раствор сульфата аммония с пипеткой на 3 мл;
- 8) насыщенный раствор щавелевокислого аммония с пипеткой на 2 мл;
- 9) 10%-ный раствор аммиака в склянке;
- 10) 2,5%-ный раствор аммиака в промывалке;
- 11) нормальный раствор фосфорнокислого натрия;
- 12) полулитровая промывалка с дистиллированной водой;
- 13) промывалка на 250 мл с 2,5%-ным раствором аммиака;
- 14) калиброванная пипетка на 50 мл;
- 15) калиброванная пипетка на 100 мл;
- 16) калиброванная пипетка на 25 мл;
- 17) калиброванные колбы на 1000, 500, 250 и 100 мл;
- 18) четыре десятилитровых прозрачных склянки для точных растворов хлористого бария, хлористого кальция, сульфата кальция и едкого натра;
- 19) десятилитровая склянка из оранжевого стекла для раствора перманганата;
- 20) склянки с хорошо притертыми пробками на 250—300 мл;
- 21) склянки с хорошо притертыми пробками на 500 мл;
- 22) стаканы с носиками на 250, 150 и 100 мл; форма стакана на 250 мл: диаметр — около 6,5 см и высота — около 9 см; соответствующую форму должны иметь и другие стаканы; высокие и узкие стаканы непригодны;
- 23) воронки литые — правильной формы, а не дутые, палочки, часовые стекла, склянки для реактивов;
- 24) бюретки Шельбаха без кранов калиброванные;
- 25) бюретки с кранами для раствора перманганата;
- 26) 20-литровая бутылка для дистиллированной воды;
- 27) банки с притертыми пробками на 250 г для проб исследуемых пород;
- 28) банки для реактивов, колбы плоскодонные, круглодонные и Эрленмейера;
- 29) боксы с шлифованными крышками;
- 30) обычное лабораторное имущество — холодильники, штативы, кольца, зажимы, ступки, пинцеты, шпатели, щипцы и т. д.;
- 31) сильная центрифуга.

При определении обменной способности глинистых осадочных пород с помощью раствора хлористого бария концентрация последнего подбирается таким образом, чтобы к концу опыта она упала на величину, которую можно определить аналитически с допустимой ошибкой (0,2—0,3%); эта концентрация, однако, должна быть настолько велика, чтобы реакция сполна протекала в назначенное для этого время; надо еще иметь в виду, что обменная способность осадочных пород колеблется в широких пределах, а потому концентрация исходного раствора хлористого бария должна быть подобрана так, чтобы при опытах с породами, обладающими высокой обменной способностью, она уменьшалась не более чем вдвое. Всем этим требованиям удовлетворяет децинормальный раствор хлористого бария, если навеска породы составляет 40 г, а объем раствора — 200 мл. Такое соотношение раствора и породы обусловлено тем, что к концу опыта над осевшей породой должен быть слой раствора, позволяющий снять

¹ Этот необычный для химика способ выражения концентрации растворов представляет уступку почвоведом и технологам вод, которые продолжают говорить об обмене основаниями и т. д.

50 мл без риска взмутить мелкие глинистые частицы. Если раствор будет взят мутный, то фильтр не задержит всей мути; попавшая в раствор, подлежащий анализу, глинистая муť отчасти осядет вместе с сульфатом бария (ошибка невелика и не может оказать существенного влияния на результат опыта), а отчасти вместе с оксалатом кальция (в случаях работы с морскими породами ошибка может быть слишком большой, способной исказить действительную картину); последнее легко заметить по серому цвету извести после прокаливания; во избежание таких ошибок следует определять окись кальция титрометрически.

Для проведения опыта 40 г измельченной породы, взятой на технических весах с точностью до 0,01, вносят через воронку с отрезанным носиком в склянку¹ на 300 или 500 г и приливают в один прием 200 мл раствора хлористого бария с установленным титром. Работа постановки опытов идет успешно, если пипетка соединена со склянкой для раствора хлористого бария стеклянным сифоном через небольшой кусок каучука с хорошо действующим зажимом Мора. Склянку с породой и раствором хлористого бария встряхивают и оставляют на двое суток при комнатной температуре; взбалтывают от руки несколько раз в день (через час—полтора), а последние 12 часов оставляют в покое, чтобы дать смесь хорошо отстояться.

УСТАНОВКА ТИТРА РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО БАРИЯ

25 мл раствора вливают в 50 мл воды, прибавляют 1 мл нормального раствора соляной кислоты, доводят смесь до кипения и осаждают 3 мл нормального раствора сульфата аммония, вливая его тонкой струей так, чтобы кипение не прекращалось. Внеся весь осадитель, продолжают поддерживать слабое кипение жидкости в течение 15 минут и затем оставляют по меньшей мере на четыре часа при температуре, близкой к 100°. Только при соблюдении этих условий осадок сульфата бария быстро фильтруется и не проходит через фильтр. Отстоявшийся осадок промывают декантацией три раза горячей водой, не давая ему высыхать, переносят на фильтр, промывают два-три раза на фильтре, стараясь согнать его в угол со стенок фильтра, дают хорошо стечь промывной воде, бросают вместе с фильтром в платиновый тигель и прокаливают, как обычно (см. валовой анализ пород). Из результата взвешивания вычисляют содержание окиси бария в 100 мл раствора.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА С ПОРОДОЙ

Из отстоявшейся над породой совершенно прозрачной жидкости снимают 50 мл непрерывным всасыванием (надо раньше научиться делать это), чтобы не взмутить глину, и вносят раствор через беззольный фильтр в стакан с носиком на 250 мл; когда раствор профильтруется, промывают фильтр два раза горячей водой, вливают в раствор 1 мл нормальной соляной кислоты, доводят до кипения и осаждают 3 мл нормального раствора сульфата аммония и действуют дальше, как описано выше. Фильтрат от сульфата бария нейтрализуют аммиаком до ясного запаха, упаривают на бане до 50 мл и осаждают 3 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Дальше поступают, как указано при описании определения кальция в осадочных породах (см. валовой анализ). Кальций необходимо определять титрометрически и лишь в крайнем случае ве-

¹ Автор пользовался водочными полулитровыми бутылками, которые закрывал каучуковыми пробками.

с о в ы м п у т е м; в последнем случае результат считается годным, если окись кальция в тигле совершенно бела. При пермутировании раствором хлористого бария глинистые породы после взбалтывания отстаиваются быстро и полно; через 12 часов после прекращения взбалтывания раствор над породой совершенно прозрачен; при осторожном и умелом пипетировании можно взять для анализа пробу в 50 мл без взвешенных глинистых частиц; и тем не менее раствор надо пропустить через плотный фильтр, который потом надо промыть два раза горячей водой. Если же в раствор и попадет ничтожное количество глинистых частиц, то последние будут увлечены сульфатом бария, что на результатах опыта не скажется, раствор же для определения кальция будет свободен от глины; вот почему при опытах пермутирования хлористым барием можно определять кальций весовым путем.

Фильтрат от оксалата кальция упаривают до 50 мл, прибавляют 2—3 мл раствора фосфорнокислого натрия (аммонийных солей в растворе достаточно) и одну треть объема (20—25 мл) 10%-ного раствора аммиака. Дальше поступают, как описано при валовом анализе. Из полученных результатов вычисляют обменную способность и коэффициенты.

П р и м е р I. Титр раствора $BaCl_2$ — 0,7671 г BaO в 100 мл; 40 г породы и 200 мл раствора $BaCl_2$.

В 50 мл раствора после реакции найдено 0,4388 г $BaSO_4$, 0,0096 г CaO и 0,0106 г $Mg_2P_2O_7$.

$$0,4388 \times 0,657 = 0,2883 \text{ г } BaO \text{ в } 50 \text{ мл.}$$

$$0,2883 \times 4 = 1,1532 \text{ г } BaO \text{ в } 200 \text{ мл.}$$

$$1,5342 - 1,1532 = 0,3810 \text{ г } BaO \text{ поглощено } 40 \text{ г породы.}$$

$$0,3810 \times 2,5 = 0,952 \text{ г } BaO, \text{ или } 12,4 \text{ м-экв. поглощено } 100 \text{ г породы}$$

$$40 \text{ г породы отдали в } 50 \text{ мл раствора } 0,0096 \text{ г } CaO.$$

$$0,0096 \times 4 \times 2,5 = 0,096 \text{ г, или } 3,4 \text{ м-экв. } CaO \text{ отдали в раствор } 100 \text{ г}$$

породы.

$$0,0106 \times 0,362 = 0,0038 \text{ г } MgO \text{ отдали в } 50 \text{ мл раствора } 40 \text{ г породы.}$$

$$0,3810 \times 2,5 = 0,952 \text{ г. } BaO, \text{ или } 12,4 \text{ м-экв. поглощено } 100 \text{ г породы}$$

породы.

$$12,4 - E_{Ba}; 3,4 - E_{Ca}; 1,9 - E_{Mg}.$$

$$12,4 - 3,4 = 9,0 - E_{Na}.$$

$$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}} = \frac{9,0}{3,4} = 2,7 - \text{коэффициент солёности.}$$

$$\frac{E_{Ca}}{E_{Mg}} = \frac{3,4}{1,9} = 1,8.$$

Коэффициенты говорят, что порода отложилась в сильно опресненном участке моря; палеонтолог В. В. Погоревич нашел в породе *Lingula orientalis*, жившую в опресненной морской воде.

Количество поглощенной породой окиси бария 0,952 г, или 12,4 м-экв., представляет величину обменной способности; эту величину следует выражать в таблицах другой единицей — количеством окиси кальция, которое поглотила бы порода, если бы ее привести в соприкосновение с раствором хлористого кальция; это количество эквивалентно количеству хлористого бария и легко находится умножением 12,4 на эквивалент окиси кальция 28 и делением на 1000; в данном случае эта величина составит 0,347 г окиси кальция. Эта величина сразу дает представление об обменной способности породы. У глауконитовых песков, применяемых для устройства фильтров в котельных, обменная способность обычно выражается в этих же единицах; и если песок обладает обменной способностью такой же величины (0,3—0,4 г CaO), то он считается вполне пригодным для фильтра.

Пример II. 40 г породы и 200 мл раствора $BaCl_2$ того же титра. После опыта в 50 мл раствора найдено 0,4680 г $BaSO_4$, 0,0105 г CaO и 0,0180 г $Mg_2P_2O_7$.

Отсюда вычислено:

100 г породы поглотили из раствора 0,7607 г, или 9,9 м-экв., BaO и отдали в раствор 0,105 г, или 3,8 м-экв., CaO и 0,065 г, или 3,2 м-экв., MgO .

$ENa = E_{Ba} - E_{Ca} = 9,9 - 3,8 = 6,1$.

$$\frac{ENa}{E_{Ca}} = \frac{6,1}{3,8} = 1,6; \quad \frac{E_{Ca}}{EMg} = \frac{3,8}{3,2} = 1,2.$$

Порода отложилась в пресноводном бассейне; в этой породе палеонтолог нашел пресноводную фауну (*Palaeomutella edmondiana*).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ПОРОД К РАСТВОРУ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

40 г измельченной породы вносят описанным образом в склянку на 500 мл, прибавляют 200 мл 3%-ного раствора хлористого натрия и взбалтывают при обыкновенной температуре в рабочее время в течение 36 часов, последние же 12 часов оставляют в покое. Через двое суток снимают 50 мл отстоявшегося совершенно прозрачного раствора, вливают его через беззольный фильтр в стакан с носиком на 250 мл, промывают фильтр горячей водой два раза, в фильтрат прибавляют аммиака до ясного запаха и ставят стакан на баню, чтобы упарить до 50 мл; при этой операции может выделиться окись алюминия: сначала появляется едва заметная муть, эта муть постепенно усиливается и, наконец, образуются белые хлопья окиси алюминия; по мере упаривания хлопья превращаются в крупинки, падающие на дно стакана. Окись алюминия отфильтровывают на беззольный фильтр, промывают горячей водой, прокаливают в фарфоровом тигле вместе с фильтром и взвешивают. Фильтрат и промывные воды от окиси алюминия упаривают на бане до 50 мл и осаждают насыщенным раствором оксалата аммония; количество оксалата кальция определяют обязательно титриметрически.

Как правило, при пермутировании раствором поваренной соли растворы никогда не отстаиваются сполна; снятая для анализа проба в 50 мл после промывания фильтра и короткого упаривания выделяет сероватый едва заметный осадок глинистых частиц, который быстро падает на дно стакана и делает его слегка мутным. При титриметрическом определении кальция на осадок можно не обращать внимания; при весовом определении раствор надо профильтровать, фильтр промыть два раза водой, фильтрат и промывные воды упарить и только после этого осадить кальций в виде оксалата. Если приходится сразу анализировать растворы от нескольких опытов пермутирования, то следует после каждого фильтрования взятой для анализа пробы раствора промыть фильтр два раза горячей водой и новую пробу от следующего опыта фильтровать через тот же фильтр и т. д. При таком приеме работы глинистые частицы отчасти проходят через фильтр в первом опыте, отчасти же забивают его поры, так что во втором и тем более в третьем опыте глинистые частицы совсем не проходят в фильтрат. Эти глинистые мельчайшие частицы совершенно невозможно смешать с хлопьями окиси алюминия, которая долго кружится вихрем в растворе, подобно снежинкам, и лишь постепенно падает на дно. Фильтрат и промывные воды от оксалата кальция упаривают на бане до 50 мл и в остатке определяют содержание магния.

Пример. 40 г породы и 200 мл 3%-ного раствора хлористого натрия.

В 50 мл раствора после реакции найдено 0,0088 г Al_2O_3 , 0,0108 г CaO , 0,0180 г $Mg_2P_2O_7$.

Вычислено отсюда, что 100 г породы отдали в раствор 0,088 г Al_2O_3 , 0,0108 г, или 3,88 м-экв., CaO и 0,065 г, или 3,2 м-экв., MgO .

$$E_{\text{Ca}} : E_{\text{Mg}} = 3,88 : 3,2 = 1,2.$$

Та же порода, что и во втором примере, с *Palaeomulella edmondiana*. Два примера показывают, насколько хорошо совпадают коэффициенты при пермутировании породы растворами хлористого бария и хлористого натрия. Переход в раствор поваренной соли окиси алюминия (0,088 г) показывает, что порода отложилась в пресной застойной воде, не содержавшей в растворе солей кальция и магния.

В некоторых случаях бывает необходимо изучить отношение породы к растворам поваренной соли разных концентраций; методика работы та же; необходимо только иметь в виду, что при слабых концентрациях (ниже 1,5%) реакция обмена, естественно, идет медленнее и реакцию надо вести дней 5—6; кроме того, в таких растворах глинистые частицы отстаиваются плохо; поэтому надо слить 80—100 мл раствора в цилиндр центрифуги и после сильного центрифугирования снять описанным способом 50 мл для определения в растворе кальция и магния.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ПОРОД К РАСТВОРУ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

40 г породы обливают в склянке на 500 мл 200 мл почти насыщенного раствора сульфата кальция и взбалтывают в течение двух дней; дав отстояться в течение 12 часов, отбирают 50 мл раствора, пропускают его через беззольный фильтр в стакан на 250 мл, промывают фильтр два раза горячей водой, приливают к раствору аммиака до ясного запаха и ставят на кипящую баню, чтобы выпарить до 50—60 мл.

Если из раствора выпадет осадок окиси алюминия, его надо отфильтровать количественно, промыть, прокалить и взвесить. Фильтрат и промывные воды надо снова упарить до 50—60 мл и осадить 3 мл насыщенного раствора оксалата аммония. Количество оксалата кальция определяют титрометрически, как и при пермутировании раствором хлористого натрия. В фильтрате и промывных водах от оксалата кальция после упаривания осаждают магний в виде аммонийно-магниевой соли фосфорной кислоты. Зная титр исходного раствора сульфата кальция и, по результатам анализа, содержание окиси кальция в 100 мл раствора после реакции, вычисляют количество окиси кальция, поглощенное 100 г породы; это количество было затрачено на пермутирование натрия и магния.

Пример. 40 г породы и 200 мл раствора сульфата кальция взбалтывали два дня при комнатной температуре. Исходный раствор сульфата кальция содержал 0,1020 г CaO в 100 мл.

После реакции в 50 мл раствора найдено 0,0038 г Al_2O_3 , 0,0353 г CaO и 0,0123 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Из этих результатов вычислено:

$$100 \text{ г породы } \text{поглотили } 0,0353 \times 4 = 0,1412 \text{ г } \text{CaO}.$$

$0,1020 \times 2 - 0,1412 = 0,0628$; $0,0628 \times 2,5$, или 5,6 м-экв. поглощено 100 г породы.

$0,0123 \times 0,362 = 0,045$ г, или 2,23 м-экв. MgO выделено 100 г породы в раствор. Это та же порода с пресноводной *Palaeomulella edmondiana*.

При пермутировании раствором хлористого бария для нее найдено: $E_{\text{Ba}} = 9,9$; $E_{\text{Ca}} = 3,8$; следовательно, на замещение N_2O и MgO в породе затрачено BaO : $9,9 - 3,8 = 6,1$ м-экв.

При пермутировании сульфатом кальция на замещение тех же окислов пошло 5,6 м-экв. окиси кальция; совпадение удовлетворительное, если

принять во внимание, что во втором случае эта величина должна быть несколько меньше, так как концентрация иона кальция в исходном растворе и тем более в конечном была ниже таковой иона бария в растворах хлористого бария.

На других примерах также было показано, что пермутирование пород раствором хлористого натрия и раствором хлористого бария приводит к одинаковым числам для содержащегося в породах способного к обмену кальция, как это можно видеть из чисел табл. 40.

Таблица 40*

Порода	Скважина и горизонт или слой	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор хлористого натрия окиси кальция		100 г породы отдали в раствор хлористого бария окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		$\frac{E Na}{E Ca}$
			г	E Ca	г	E Ca		г	E Ba	
Аргиллит типа А-у	К-432	28,20	0,80	2,8	0,070	2,5	0,6145	0,224	8,0	2,2
То же	К-187	191,64	0,072	2,6	0,080	2,8	0,7575	0,275	9,8	2,5
Морской песчаник	К-163									
Алевритовый песчаник	гор. Мh	87—91	0,046	1,6	0,036	1,3	0,5305	0,193	6,9	4,3
	К-157									
	гор. Мh	253,80	0,036	1,3	0,038	1,3	0,5165	0,188	6,7	4,2

* Автор работал в крайне неблагоприятных условиях; температура комнаты колебалась в широких пределах, падая до 0° и даже ниже утром и поднимаясь до +30° в полдень; при таких обстоятельствах нельзя говорить о большой точности при измерении объемов.

Сравнительные опыты убеждают также, что глинистые породы достаточно однородны и даже при грубом измельчении (сито с отверстиями диаметра 1 мм) при пермутировании раствором хлористого бария дают результаты, удовлетворительно совпадающие между собой, как показывают числа табл. 41.

Таблица

Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор хлористого бария окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		$\frac{E Na}{E Ca}$
			г	E Ca		г	E Ba	
Алевролит	К-146	508,2—511,0	0,028	1,0	0,8610	0,312	11,2	10,2
			0,028	1,0	0,8860	0,323	11,5	10,5

ВЛИЯНИЕ НАГРЕВАНИЯ И ЗАМОРАЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

При изучении влияния нагревания или замораживания на свойства глинистых пород необходимо совершенно устранить возможность реакции с кислородом и углекислотой воздуха. Для этого измельченную породу помещают в металлическую трубку, закрытую с одного конца, вытеснив из нее предварительно воздух сильным током азота; породу насыпают

плотно, применяя легкое трамбование стеклянной палочкой, конец которой расширен и имеет вид пестика; заполнив всю трубку породой, навинчивают крышку с асбестовой прокладкой. В целях соблюдения чистоты и возможности полного каждый раз удаления из трубки породы, необходимо оба конца запирать глухими гайками на хорошей газовой резьбе; внутренность трубки должна быть отполирована. Наполненную породой трубку помещают в воздушную баню так, чтобы вся она нагревалась только воздухом и нигде не касалась стенок бани и тем более нагреваемого дна; в противном случае возможен нагрев выше той температуры, которую показывает термометр бани. Так как продолжительность нагревания оказывает значительное влияние на изменение свойств породы, то очень желательно проследить влияние и этого фактора. При таком исследовании очень удобно работать с несколькими трубками. Зарядив все трубки, в каждой из которых помещается около 100 г породы (диаметр трубки в свету 20 мм, длина 150 мм), помещают все их в одну воздушную баню и нагревают; через определенные промежутки времени вынимают по одной трубке, дают охладиться и высыпают породу в банку с притертой пробкой. В таких же точно трубках можно вести опыты замораживания пород, пользуясь для этого естественными морозами или, что лучше, искусственным охлаждением. Прогретую породу исследуют в различных направлениях.

1. Определяют ее способность к реакциям обмена пермутитового характера с помощью растворов хлористого бария и поваренной соли; в обоих случаях кроме общей способности к обмену определяют количество пермутурируемых кальция и магния; полученные результаты сравнивают с данными для той же породы в естественном состоянии.

2. Определяют сорбционную способность породы по отношению к красителям (метилфиолет, кристаллфиолет и др.); 1 г породы (точность взвешивания 1 мг) помещают в цилиндр с притертой пробкой, обливают 20 мл раствора красителя (концентрация 0,1 г в 100 мл) и взбалтывают от руки несколько раз в течение рабочего дня; на другой день определяют изменение концентрации с помощью колориметра Дюбоска, взяв для этого небольшой объем раствора с помощью пипетки с делениями на сотые доли миллилитра. Оставшийся в цилиндре раствор взбалтывают с породой еще один рабочий день, а на третий день проверяют снова концентрацию красителя; если она не изменилась, опыт надо считать окончанным. Гораздо удобнее вынимать трубки из бани в определенное время и хранить их при комнатной температуре до момента, когда будет закончено нагревание последней трубки; после этого сразу начинают исследование всех образцов пород, число которых никогда не превысит пяти. Исследовать же одновременно пять пород на их обменную способность может один химик без особенного напряжения, если в его распоряжении имеется необходимый набор стаканов; в это же время он успеет изучить сорбционную способность пород по отношению к раствору красителя.

Изучение адсорбционной способности глинистых пород по отношению к водяному пару требует продолжительного времени, так как равновесие устанавливается медленно — в течение 10—15 дней, а иногда и дольше. В целях создания одинаковых условий для всех опытов следует одновременно вести определение адсорбционной способности породы в естественном состоянии и всех образцов, подвергавшихся нагреванию.

20 г породы (взвешивание с точностью до 0,0002 г) помещают в широкий и низкий бюкс с хорошо шлифованной крышкой и ставят в эксикатор, в который налит 1%-ный раствор серной кислоты; упругость пара этого раствора чрезвычайно близка к упругости пара чистой воды, но все-таки ниже последней; вследствие этого опыт ведется практически в атмо-

сфере с максимальной для данной температуры упругостью пара и в то же время устраняется возможность образования капель воды на стенках эксикатора, бюкса и на самой породе при неизбежных небольших колебаниях температуры. Весьма желательно все исследуемые образцы породы поместить в один эксикатор или в крайнем случае в два; в последнем случае их надо держать рядом в шкафу.

Эксикаторы, как правило, надо брать самых больших размеров, чтобы в нижнюю часть можно было влить не менее литра раствора серной кислоты; при определении адсорбционной воды в коллоиде при максимальной упругости пара это не имеет значения, так как изменение концентрации 1%-ной серной кислоты вследствие отдачи или поглощения паров воды на упругости пара и, следовательно, на результатах опыта не скажется; но при опытах определения адсорбционной воды в условиях низких упругостей водяного пара при небольших объемах концентрированных растворов серной кислоты отданная коллоидом вода может повлиять на величину упругости пара, при больших же объемах растворов влияние будет незаметно. Бюксы с породами выдерживают в эксикаторе в течение недели, делают первые взвешивания и снова ставят в эксикатор; следующие взвешивания производят через каждые три дня, но не чаще, так как после каждого вскрывания эксикатора равновесие между паром и жидкостью устанавливается в нем не сразу, а через 10—15 часов.

Повторные взвешивания производят до наступления равновесия, т. е. до тех пор, пока вес каждого бюкса начнет показывать небольшие колебания в ту и другую сторону. Среднее из последних колеблющихся результатов считают окончательным весом и ставят бюксы в сушильный шкаф, нагретый до 120°, для определения содержания в породах воды при максимальной упругости водяного пара. Совершенно так же ведут исследования пород и в том случае, когда изучают влияние замораживания на изменение их свойств.

В начальной стадии химического исследования пород в целях выяснения условий их образования можно вполне удовлетвориться определением их адсорбционной способности по отношению к водяному пару при максимальной для данной температуры упругости. Но в дальнейшем возникнет необходимость изучить содержание адсорбционной воды при различных упругостях водяного пара, т. е. проследить детально процесс обезвоживания и оводнения типичных глинистых пород и установить влияние различных факторов на характер этого процесса, иными словами, установить влияние этих факторов (нагревание и охлаждение) на положение кривых оводнения и обезвоживания относительно оси ординат. Так как эти опыты потребуют много времени (несколько лет), то желательно начать их как можно скорее, тем более что редкие взвешивания мало отнимают времени у химика и почти не отрывают его от работы.

Для выполнения такой работы необходимо иметь шкаф в комнате с довольно постоянной температурой (подвальное помещение без окна, или обращенная на север комната для газового анализа, или, наконец, калориметрическая комната) и десять больших эксикаторов с растворами серной кислоты различных концентраций до чистой серной кислоты включительно. Концентрации растворов серной кислоты устанавливают по удельному весу, который определяют точными ареометрами, а затем для каждой концентрации находят упругость водяного пара по таблице Реньо, пользуясь интерполяцией. Само собой разумеется, концентрации серной кислоты надо подобрать, руководствуясь таблицей Реньо, таким образом, чтобы разница в упругости пара двух соседних по концентрации растворов была достаточно велика (около 3 мм рт. ст.). Приготовив такие растворы довольно грубо, устанавливают описанным образом точно концентрацию каждого из них и находят упругость водяного пара.

Описанная в этой главе методика позволяет всесторонне исследовать глинистые осадочные породы; она проста и усвоить ее не так трудно. Однако при решении ряда вопросов о прошлой истории глинистых осадочных пород оказывается безусловно необходимым иметь результаты анализа еще одной чрезвычайно распространенной породы, играющей большую роль в превращениях всех образований, способных к реакциям обмена; здесь имеются в виду естественные воды с растворенными в них солями. Обыкновенный технический анализ естественных вод, ставящий себе целью определение степени пригодности воды для промышленного использования в котельных или заводских химических процессах, в данном случае оказывается недостаточным. Поэтому автор считал необходимым изложить подробно основания и ход химического анализа естественных вод в своем руководстве «Анализ и исследование углей», куда и отсылает читателя.

Глава IV

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОД, СЛАГАЮЩИХ УГЛЕНОСНУЮ ТОЛЩУ ВОРКУТСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для проверки химического метода и всех соображений, изложенных в предыдущих главах, необходимо было исследовать в первую очередь ряд пород, происхождение которых не вызывало у геологов никаких сомнений.

Несколько пород заведомо пресноводного происхождения были изучены с помощью растворов поваренной соли и сульфата кальция; полученные при этом результаты приведены в табл. 42.

Таблица 42

Порода	Скважина, обнажение или выработка	100 г породы отдали в раствор NaCl окиси кальция		100 г поглотили из раствора гипса окиси кальция		$\frac{ENa}{ESa}$	Определения геологов
		г	ESa	г	ESa		
Усинская глина	Обнажение 1639	0,314	11,2	0,065	2,3	0,2	Озерное образование То же
" "	Выработка 1608	0,328	11,7	0,220	7,9	0,7	
Глина	K-408	0,152	5,4	0,066	2,3	0,4	Пресноводное образование То же
Темно-серый суглинок с реки Усы	Выработка 1623	0,134	4,8	0,063	2,2	0,4	
Суглинок серый	K-408	0,146	5,2	0,044	1,5	0,3	" "
Аллювиальная супесь	K-408	0,120	4,2	0,116	4,1	0,9	" "

Числа таблицы показывают, что отношение $ENa : ESa$ у пород пресноводного происхождения меньше единицы. Этого и надо было ожидать; осадочные породы, приходившие в соприкосновение с пресными водами, обменивали значительную часть своего натрия на кальций. Само собой понятно также, что содержание солей кальция в водах, с которыми приходили в соприкосновение различные породы, менялось довольно значительно, что и отразилось на величинах отношения. К этому надо добавить, что глауконитовый песок, взятый из естественного обнажения на берегу Усы вниз по течению от устья р. Воркуты, дал такие результаты:

100 г песка поглотили 0,3740 г BaO (4,8 м-экв.) и отдали в раствор 0,124 г окиси кальция (4,4 м-экв.); отсюда $ENa : ESa = 0,09$; таким образом, глауконит, который принято относить к морским образованиям, на берегу р. Усы превратился в пресноводное образование вследствие реакций обмена.

Результаты исследования пород, слагающих воркутскую угленосную толщу и не вызывающих у геологов никаких сомнений относительно своего происхождения, приведены в табл. 43.

Порода	Скважина и горизонт или слой	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор СаО		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария ВаО, в г	Поглощенная окись бария в пересчете на СаО, в г	ЕВа	$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}}$	Наблюдения палеонтологов
			г	ЕСа					
Алеврит	К-158 гор. Na	543,74—544,21	0,045	1,6	1,0437	0,360	13,6	7,5	Морская фауна: брахиоподы, пелециподы, морские лилии
Аргиллит	К-138	388,81	0,024	0,9	0,8500	0,310	11,1	11,3	Горизонт восточного крыла, отвечающий горизонту Mf западного крыла с морской фауной
"	К-137	312,16—314,30	0,060	2,1	0,9225	0,335	12,0	4,7	Горизонт Mc — лингулевая фация, т. е. морская опресненная
Глинистый алеврит	К-193 гор. Na	147,55—147,60	0,082	2,9	0,8850	0,323	11,5	3,0	Морская опресненная: <i>Lingula orientalis</i> , юго-западное крыло воркутской синклинали
Алеврит с алевролитом	К-440 гор. Na	301,0—301,6	0,106	3,9	0,9980	0,354	13,0	2,3	<i>Lingula</i> не встречена, найдены <i>Dentalium</i> , <i>Nuculidae</i> , приспособленные к опресненной воде; восточное крыло с опресненной водой
Аргиллит	К-146 гор. Na	603,6—605,4	0,118	4,2	1,1370	0,415	14,8	2,5	<i>Lingula</i> не встречена, <i>Parallelodon</i> явно угнетенного вида, <i>Dentalium</i> , обломки пелеципод; значительное опреснение
"	К-324	359,80—362,30	0,038	1,3	0,4785	0,174	6,2	3,8	Морская фауна: <i>Cancrinella</i> , <i>Leda</i> , обломки морских лилий
Алевролит	К-146	508,2—511,0	0,028	1,0	0,8610	0,312	11,2	10,2	Найденная фауна была принята за пресноводную <i>Najadites</i> (створки сохранились плохо, известь выщелочена); возможно, что это морская <i>Myalina</i>
Аргиллит	К-153	457,43—457,94	0,030	1,1	0,9840	0,359	12,8	10,6	Морская фауна: <i>Leda</i> , <i>Dentalium</i> , <i>Lingula orientalis</i>

Таблица 43 (продолжение)

Порода	Скважина и горизонт или, слой	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор СаО		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария ВаО, в г	Поглощенная окись бария в пересчете на СаО, в г	ЕВа	$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}}$	Наблюдения палеонтологов
			г	ЕСа					
Аргиллит	К-129	116,65	0,103	3,7	0,8080	0,294	10,5	1,8	В этом горизонте морская фауна не встречена на глуб. 117,60 м найдены пресноводные антракозиды
"	К-139	572,0—572,8	0,060	2,1	0,9340	0,341	12,8	4,6	Пелециподы, подобные <i>Edmondia</i> , опресненная вода
"	К-139	575,0	0,076	2,7	0,8760	0,319	11,4	3,2	Пресноводная: обломки антракозид, по-видимому <i>Anthraconauta</i>
"	К-139	576,5—576,8	0,063	2,4	0,7000	0,255	9,1	2,8	Пресноводная: обломки антракозид и остракод
"	К-140 гор. Na	581,27—581,52	0,100	3,6	1,0965	0,400	14,3	3,0	Морская фауна: <i>Allorisma</i> (пелециподы); <i>Schisodus coniformis</i> Willer (опреснение)
Алевролит	К-191 гор. Na	314,0—315,41	0,033	1,3	0,8165	0,298	10,6	7,1	Морская фауна: <i>Parallelodon</i> , <i>Pina</i> , <i>Conocardium Astartella</i>
Аргиллит	К-17/1	62,0—62,9	0,194	7,0	0,6845	0,249	8,9	0,2	Пресноводная фауна: <i>Palaeomutella abietaeformis</i> , <i>Palaeomutella lingulata</i> и обломки антракозид
"	"	88,6—90,5 верх	0,104	3,7	0,7965	0,291	10,4	1,8	Пресноводная: <i>Palaeomutella</i> , <i>Palaeonodonta</i>
"	"	88,6—90,5 низ	0,106	3,8	0,8165	0,298	10,6	1,8	Морская фауна: <i>Lingula orientalis</i> и <i>Macrodon</i> sp.
"	"	153,3	0,060	2,1	0,7315	0,266	9,5	3,5	Фауна в виде обломков, трудно поддающихся определению
"	"	108,0—108,5	0,102	3,6	0,7315	0,465	9,5	1,6	Пресноводная: <i>Anthraconauta gigantea</i> ; найдена в Кузнецком бассейне

Таблица 43 (продолжение)

Порода	Скважина и горизонт или слой	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор СаО		100 г. породы поглотили из раствора хлористого бария ВаО, кг	Поглощенная окись бария в пересчете на СаО, в г	ЕВа	$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}}$	Наблюдения палеонтологов
			г	ЕСа					
Аргиллит	К-17/1	172,10	0,086	3,1	0,7835	0,285	10,2	2,3	Пресноводная: <i>Palaeomutella</i> и <i>Anthraconauta</i>
"	"	259,5	0,080	2,8	0,8455	0,309	11,0	2,9	Опресненный морской участок: <i>Lingula orientalis</i> и <i>Dentalium</i>
"	"	309,75—312,50	0,140	5,0	0,9430	0,344	12,3	1,4	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta</i> , <i>Anthracomia</i> , <i>Palaeomutella</i>
Алевролит	К-69	11,0	0,176	6,3	0,7385	0,269	9,6	0,5	Приспособленная к опресненной морской воде <i>Dentalium</i>
"	"	20,85	0,128	4,6	0,6115	0,223	8,0	0,7	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta</i>
"	"	21,5—23,7	0,162	5,7	0,6615	0,241	8,6	0,5	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta exgr. Wardi</i>
"	"	42,4—42,8	0,162	5,7	0,7975	0,290	10,4	0,8	Приспособленная к опресненной морской воде <i>Dentalium</i>
Аргиллит	"	76,80—78,0	0,078	2,8	0,7845	0,286	10,2	2,7	Пресноводная фауна: <i>Anthracomia</i> и <i>Anthraconauta</i>
"	К-157	441,3	0,078	2,8	0,8635	0,315	11,2	2,0	Пресноводная фауна: <i>Palaeomutella</i>
"	"	479,0—484,4	0,046	1,6	0,8638	0,315	11,2	6,0	Морская фауна: <i>Parallelodon</i> , <i>Astartella</i> , <i>Pina</i> , <i>Chonetes</i> .
"	К-157 гор. Na	479,01—484,42	0,064	2,2	0,9180	0,336	11,9	4,5	<i>Parallelodon</i> , <i>Pina</i> , <i>Nucula</i> , <i>Astartella</i>
"	К-159	267,0	0,042	1,5	0,7210	0,263	9,4	5,3	Морская фауна: <i>Ruthenia</i>
"	К-191	140,6—140,96	0,058	2,1	0,9000	0,328	11,7	4,6	Фауны нет

Таблица 43 (продолжение)

Порода	Скважина и горизонт или слой	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор СаО		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария ВаО, в г	Поглощенная окись бария в пересчете на СаО, в г	ЕВа	EНа ЕСа	Наблюдения палеонтологов
			г	ЕСа					
Аргиллит	К-191	131,7—132,3	0,086	3,0	0,8600	0,314	11,2	2,7	Пресноводная фауна: <i>Palaeomutella</i> , рачки Leaja
"	К-17/1	258,8	0,056	2,0	0,8220	0,301	10,7	4,3	Слой без фауны, глуб. 259,5: <i>Lingula orientalis</i> и <i>Dentalium</i>
"	"	342,3—342,5	0,086	3,0	0,9000	0,328	11,7	2,9	Пресноводная фауна: <i>Carbonicola</i> , <i>Ostracoda</i> , <i>Anthracosidae</i>
"	К-62	95,80—96,30	0,100	3,6	0,7080	0,258	9,2	1,5	Пресноводная фауна: <i>Anthracomia exgr. Wardi</i> <i>Anthracomia conformis Kriegeri</i>
Алевролит	"	147,06	0,124	4,4	0,8640	0,315	11,2	1,5	Морская фауна: <i>Nuculidae</i> , <i>Dentalium</i> угнетенного вида
Аргиллит	К-69	62,26—67,25	0,082	2,9	0,7820	0,235	10,2	2,5	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta</i> , <i>Anthracomia</i> , <i>Palaeomutella</i>
Алевролит	"	287,16	0,068	2,4	0,7670	0,280	10,0	3,2	Морская фауна: <i>Lingula orientalis</i> (опреснение)
Аргиллит	К-503	81,0—82,0	0,158	5,6	1,0010	0,365	13,1	1,3	Пресноводная фауна: <i>Anthracomia laevis</i> , <i>Anthraconauta</i> , <i>Carbonicola Suprema</i> , <i>Palaeonodonta</i>
"	К-159 гор. Na	429,8	0,054	1,9	0,7460	0,272	9,7	4,1	Морская фауна
"	К-194	154,20—154,71	0,064	2,3	0,6900	0,254	9,1	3,0	<i>Lingula orientalis</i>
"	К-506	59,0—62,0	0,232	8,3	0,9830	0,359	12,8	0,5	Пресноводная фауна: <i>Anthracomia laevis</i> , <i>Anthracosidae</i>
"	К-504	68,38	0,270	9,6	0,9470	0,345	12,3	0,3	Пресноводная фауна: <i>Anthracosidae</i>

Таблицы 43 (окончание)

Породы	Скважина и горизонт или слой	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор СаО		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария ВаО, в г	Поглощенная окись бария в пересчете на СаО, в г	ЕВа	E _{Na} E _{Ca}	Наблюдения палеонтологов
			г	ЕСа					
Аргиллит, алевролит	УК-4	73,18—74,38	0,054	1,9	0,6240	0,228	8,1	3,2	Форма, живущая с <i>Lingula sanguinolites</i> (пелциподы), угнетенного вида
Алевролит	К-168	34,10—35,10	0,090	3,2	0,6830	0,249	8,9	1,8	Фауна очень плохой сохранности, палеонтологи не решились признать эту породу морским образованием
"	К-254	260,3—261,1	0,074	2,6	0,9130	0,333	11,9	3,6	Морская фауна: <i>Lingula orientalis</i> , <i>Dentalium</i> (опреснение)
"	К-168	35,10	0,078	2,7	0,7623	0,278	9,9	2,6	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta gigantea</i> , <i>Anthraconauta sp.</i>
Аргиллит	К-152	435,0—435,5	0,060	2,1	0,8210	0,300	10,7	4,1	Пресноводная фауна: на глуб. 431,9 — морская фауна гориз. Ма, глуб. 440
"	К-232	385,6	0,096	3,4	0,7200	0,262	9,4	1,8	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta gigantea</i> , <i>Palaeonodonta</i>
"	К-168	101,31—101,8	0,080	2,8	0,6000	0,219	7,8	1,8	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta</i> и <i>Anthracomia</i>
"	"	197,92—199,21	0,054	1,9	0,6600	0,241	8,6	3,5	Пресноводная фауна: <i>Anthraconauta sp.</i> , <i>Anthracomia exgr.</i>
"	"	197,92—199,21	0,070	2,5	0,8370	0,305	10,9	3,4	<i>Lingula orientalis</i> и морская <i>Pseudomusium sp.</i> угнетенного вида

Коэффициенты таблицы показывают поразительное совпадение с наблюдениями геологов. В тех случаях, когда на основании фаунистических признаков порода должна быть отнесена к морским образованиям, мы находим для нее высокий коэффициент солености (7—11); все же породы пресноводного или слабосоленоводного происхождения дали низкие коэффициенты солености (0,3—2,5); породы, которые на основании палеонтологических наблюдений должны были отложиться в опресненной морской воде, дали коэффициенты, по своей величине занимающие промежуточное место. Значительные колебания в величине коэффициентов будут объяснены ниже.

Здесь необходимо со всей определенностью указать, что какие бы то ни было изменения в определении коэффициента солености приведут к абсурдным результатам и потому совершенно недопустимы; так, например, один геолог для получения коэффициента солености в качестве делителя взял сумму перешедших в раствор кальция и магния, а затем делал заключение об условиях образования глинистых пород на основании полученных раньше величин для коэффициента, когда делителем было взято только количество перешедшего в раствор кальция.

Если внимательно проследить за изменением коэффициента солености $ENa : ECa$ и фауны, то можно заметить полный параллелизм; значительно опресненные морские участки с коэффициентом 2,5—3,5 заселялись *Lingula orientalis*. При понижении коэффициента до 2 *Lingula orientalis* исчезает, а на ее место приходят приспособившиеся к опресненной воде *Nuculidae*. Если в породе с коэффициентом 2—3 встречаются *Parallelodon*, *Leda*, живущие обычно в морской воде, то они имеют явно угнетенный вид. При повышении коэффициента до 4—7 породы содержат уже другую фауну — хорошо развитый *Parallelodon*, *Pina*, *Astartella*, *Ruthenia*. При дальнейшем повышении коэффициента до 10 в породах встречаются брахиоподы и морские лилии — типичные морские обитатели.

Таким образом, коэффициент солености позволяет предвидеть фауну, найденную в породе; автор много раз, придя к палеонтологу с результатами исследования, называл ему фауну и в подавляющем большинстве случаев угадывал. Следовательно, и палеонтолог, руководствуясь коэффициентом солености, может проверять свои выводы относительно условий существования найденной им фауны.

В таблице должны быть отмечены и расхождения наблюдений палеонтолога с выводами из результатов химического исследования: 1) алевролит из скв. К-69 глуб. 11,0 м, 2) алевролит из скв. К-69 глуб. 42,4—42,8 м, 3) аргиллит из скв. К-157 глуб. 441,3 м и 4) алевролит из скв. К-62 глуб. 147,06 м. Эти расхождения, ничтожные в своем числе, получают ниже вполне рациональное объяснение; дальше будет видно, что такие расхождения представляют особый научный интерес; здесь же необходимо обратить внимание на два других случая расхождения, чтобы подчеркнуть значение химического метода исследования для геологии.

Первый случай: алевролит из скв. К-146 глуб. 508,2—511,0 м дал коэффициент 10,2, что указывает на морское происхождение породы; палеонтолог нашел в этой породе фауну с плохо сохранившимися створками (известь была выщелочена) и был склонен признать ее пресноводной *Najadites*; узнав результаты химического исследования, палеонтолог пересмотрел свое решение и нашел возможным отнести фауну к морской — *Myalina*.

Второй случай: аргиллит из скв. К-17/1 глуб. 88,6—90,5 м содержал в верхней части пресноводную фауну (*Palaeomutella*, *Palaeonodonta*), а в нижней — фауну опресненных участков моря (*Lingula orientalis* и *Macrodon sp.*); химическое исследование для обоих образцов породы дало один и тот же коэффициент — 1,8, отвечающий пресной воде; при этом не

только коэффициенты, но все числа, найденные для этих образцов, показали удивительное совпадение; таким образом, вопрос, который не могли решить геологи на основании фаунистических признаков, решает совершенно определенно химия.

Большое число совпадений результатов химического исследования с наблюдениями палеонтологов дает основание полагать, что здесь нет случайности, что мы действительно можем пользоваться химическим методом исследования для определения условий образования осадочных пород, которые до настоящего времени сохраняют на себе ясные следы этих условий.

Всякая возможность допущения наличия элемента случайности в этих совпадениях совершенно устраняется результатами исследования пород горизонта Na из различных скважин. На основании фаунистических признаков геологи пришли к выводу, что на северо-востоке (см. карту) воркутской синклинали (скв. К-440, К-146, К-140) имело место значительное опреснение воды бассейна в момент отложения пород горизонта Na, а несколько на юго-запад (скв. К-157, К-158, К-159, К-191) соленость воды заметно повышалась; еще дальше на юг (скв. К-193 — юго-западное крыло воркутской синклинали) соленость воды снова падала; совершенно такую же правильность мы наблюдаем в изменении величины коэффициента солености. Химическое исследование дало результаты, которые мы еще раз приводим вместе с открытой палеонтологами фауной.

К-440 глуб. 301,0—301,6; $ENa : ECa = 2,8$; *Lingula* не встречена; найдены *Dentalium* и *Nuculidae*, приспособленные к опресненной воде.

К-146 глуб. 603,6—605,4; $ENa : ECa = 2,5$; найдены *Parallelodon* явно угнетенного вида.

К-140 глуб. 581,27—581,52; $ENa : ECa = 3$; найдены *Allorisma* (пелениподы) и *Schisodus conformis* Willer., приспособившиеся к опресненной воде.

К-157 глуб. 479,01—484,42; $ENa : ECa = 4,5$; найдена морская фауна — *Parallelodon*, *Pina*, *Astartella*.

К-158 глуб. 543,74—544,21; $ENa : ECa = 7,5$; найдена морская фауна — брахиоподы и морские лилии.

К-159 глуб. 428,8; $ENa : ECa = 4,1$; найдена морская фауна *Pina*, *Astartella*, *Conocardium*.

К-191 глуб. 314,0—314,41; $ENa : ECa = 7,1$; найдены морские *Parallelodon*, *Pina*, *Astartella*.

К-193 глуб. 147,55—147,60; $ENa : ECa = 3,0$; найдена *Lingula orientalis*.

Для горизонта Na мы имеем, таким образом, закономерное изменение химического коэффициента в полном соответствии с наблюдениями палеонтолога; нельзя не видеть в этом вполне достаточного основания для признания, что совпадение результатов химического исследования осадочных глинистых пород с данными палеонтологии не является случайным, что породы до настоящего времени сохраняют на себе ясный отпечаток тех условий, в которых они отложились.

Новым доказательством отсутствия элемента случайности в совпадении результатов химического исследования и палеонтологических наблюдений можно считать величины коэффициентов солености, полученные при изучении кровли Мощного пласта. Эта кровля, захваченная скв. К-255, достигает 30 м мощности; по фаунистическим признакам она сплошь является образованием пресноводным. Для этой кровли были взяты пробы через каждый метр и подвергнуты химическому исследованию; получен-

ные результаты даны в табл. 44. Все без исключения коэффициенты оказались пресноводными; наблюдающиеся колебания величины коэффициента объясняются менявшейся жесткостью воды пресноводного бассейна.

Таблица 44

Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		ENa ЕСа	Наблю- дения палеон- тологов
	г	ЕСа		г	ЕВа		
91,89—93,59	0,186	6,6	0,7110	0,259	9,2	0,4	Найдена <i>Palaeomutella F&mdomdina</i> ; изучение биогенеза показало, что вся толща отлагалась в пресной воде
91,39—91,89	0,168	6,0	0,6860	0,250	8,9	0,5	
90,89—91,39	0,330	11,7	0,7620	0,278	9,9	0,0	
90,39—90,89	0,294	10,5	0,7160	0,261	9,3	0,0	
89,89—90,39	0,186	6,6	0,7650	0,279	9,9	0,5	
89,39—89,89	0,177	6,3	0,7300	0,266	9,5	0,51	
88,89—89,39	0,164	5,8	0,7180	0,262	9,3	0,60	
88,47—88,89	0,194	6,9	0,8180	0,299	10,6	0,53	
87,37—88,47	0,168	6,0	0,6410	0,234	8,3	0,4	
86,40—87,37	6,152	5,4	0,7450	0,272	9,7	0,8	
85,32—86,40	0,174	6,2	0,8540	0,311	11,1	0,8	
84,88—85,32	0,150	5,3	0,7950	0,290	10,3	0,9	
83,67—84,88	0,160	5,7	0,8410	0,307	10,9	0,9	
82,64—83,67	0,136	4,8	0,7690	0,280	10,0	1,1	
81,50—82,64	0,180	6,4	0,7910	0,289	10,3	0,6	
80,47—81,50	0,172	6,1	0,7620	0,278	9,9	0,4	
79,35—80,47	0,210	7,5	0,6770	0,247	8,8	0,2	
78,11—79,35	0,176	6,3	0,6700	0,244	8,7	0,4	
73,74—74,82	0,150	5,3	0,8210	0,299	10,7	1,0	
75,79—76,45	0,140	5,0	0,6900	0,251	9,0	0,8	
71,83—72,72	0,180	6,4	0,8150	0,297	10,6	0,7	
70,69—71,83	0,154	5,5	0,7750	0,282	10,1	0,8	
70,09—70,68	0,180	6,4	0,8080	0,295	10,5	0,6	
69,21—70,09	0,166	5,9	0,7110	0,259	9,2	0,6	
68,15—69,21	0,172	6,1	0,7480	0,273	9,7	0,6	
67,07—68,15	0,190	6,8	0,8210	0,299	10,7	0,6	
66,31—67,07	0,190	6,8	0,7290	0,266	9,5	0,4	

Результаты исследования кровли Мощного пласта показывают, кроме того, что детальное химическое изучение кровель и почв угольных пластов (определение содержания в породах пермутируемых хлористым барием кальция, магния, натрия и калия) должно дать указания на состав солей, содержащихся в воде болота, в котором накоплялся растительный материал и материнское вещество углей.

Еще одно основание для принятия химического метода определения условий образования осадочных горных пород можно видеть в результатах исследования пород, образующих почвы и кровли угольных пластов Воркутского месторождения; эти результаты даны в табл. 45.

Высокие коэффициенты для 1) почвы Двойного пласта, 2) почвы IV пласта и 3) почвы VIII пласта показывают, что породы отлагались в пресной мягкой (не содержащей солей кальция) воде; об этом подробно будет сказано ниже.

Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями палеонтологов, которые установили следующие факты: 1) в шахте 8 между Двойным и IV пластами встречаются, хотя и редко, пресноводные *Anthracosidae*; 2) в почве IV пласта встречена пресноводная *Anthraconauta*; на некотором расстоянии от контакта почвы с IV пластом встречается пресноводная *Palaeomutella Edmondiana*; 3) кровля IV пласта немая, выше контакта

Таблица 45

Порода	Почва или кровля	№ шахты	100 г породы отдели в раствор хлористого бария окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария — окиси бария, в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция, в г	E _{Ba}	$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}}$
			г	ЕСа				
Аргиллит	Почва I пл.	8	0,130	4,6	0,7610	0,277	9,9	1,2
	Почва Двойного пл.	8	0,080	2,8	0,9520	0,348	12,4	3,4
	Пропл. между II и III пл.	8	0,100	3,6	0,6920	0,255	9,1	1,5
Алеврит. песчаник	Кровля I пл.	8	0,054	1,9	0,3610	0,132	4,7	1,4
Аргиллит	Кровля Двойного пл.	8	0,130	4,6	0,8250	0,300	10,7	1,8
	Почва IV пл.	8	0,074	2,6	0,8350	0,305	10,9	3,2
	Кровля IV пл.	8	0,084	3,0	0,5520	0,201	7,2	1,1
	Почва VIII пл.	8	0,090	3,2	0,8150	0,297	10,6	2,3
	Кровля VIII пл.	8	0,100	3,6	0,7030	0,256	9,1	1,5
	Кровля II пл.	1	0,106	3,8	0,6565	0,240	8,5	1,3
	Кровля III пл.	1	0,112	4,0	0,6570	0,239	8,5	1,3
	Почва III пл.	1	0,110	3,9	0,7160	0,265	9,4	1,4
	Почва IV пл.	1	0,105	3,8	0,6950	0,254	9,0	1,4
	Кровля IV пл.	1	0,124	4,4	0,7090	0,259	9,2	1,1
	Почва I пл.	1	0,124	4,4	0,7740	0,282	10,1	1,3
	Кровля I пл.	1	0,140	5,0	0,7925	0,289	10,3	1,1
	Кровля Тройного пл.	5	0,154	5,5	0,7925	0,289	10,3	0,9
	Почва Тройного пл.	5	0,244	8,7	0,9085	0,331	11,8	0,4

найдена пресноводная *Palaeomutella Edmondiana*; 4) в кровле Двойного пласта редко встречаются пресноводные *Anthracosidae*; 5) в кровле VIII пласта обильные растительные остатки и пресноводная *Palaeomutella subangulata*; 6) в почве VIII пласта на некотором расстоянии от контакта встречены пресноводные *Anthracosidae*. Таким образом, с точки зрения палеонтологов почвы и кровли пластов действующих шахт должны быть отнесены к пресноводным образованиям, что хорошо согласуется с найденными для них коэффициентами.

В Воркутском каменноугольном месторождении встречаются почвы и кровли пластов морского происхождения; относящиеся к ним данные собраны в табл. 46. И в этом случае данные химического исследования находятся в согласии с палеонтологическими наблюдениями.

Наконец, мы имеем пример маломощного (0,15 м) пласта угля, который должен быть отнесен к аллохтонным образованиям. В кровле и почве фауны нет, но уже в силу аллохтонности угля они должны быть отнесены к пресноводным образованиям, что и подтверждается химическим исследованием; данные об этих двух породах также включены в табл. 46.

Однако, кроме перечисленных хороших совпадений результатов химического исследования пород с наблюдениями палеонтологов, мы имеем ряд явных расхождений, из которых в первую очередь необходимо отметить наблюдавшиеся у песчаников, оказавшихся пресноводными образованиями, несмотря на присутствие типичной морской фауны; относящиеся к этим песчаникам данные собраны в табл. 47. Это наблюдающееся у песчаников постоянное расхождение между результатами химического исследования и наблюдениями палеонтологов может быть объяснено водопроницаемостью этой породы. Все песчаники после отложения в морской воде имели рыхлый характер. Во время регрессии моря эти песчаники заливались пресной водой, богатой кальциевыми солями, и превращались в пресноводные образования вследствие течения реакций обмена в определенном направлении, так как вода легко проникала через всю

Таблица 46

Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		E _{Na} E _{Ca}	Наблюдения палеонтологов
			г	E _{Ca}		г	E _{Ba}		
Алеврит	К-255	188,42	0,110	3,9	1,0310	0,376	13,4	2,4	Кровля пласта O ₁ в 1 м от контакта — <i>Lingula orientalis</i> и <i>Dentalium</i>
"	"	189,48	0,080	2,8	1,0600	0,387	13,8	3,9	Кровля пласта O ₁ у контакта
"	"	190,42	0,084	3,0	0,7320	0,267	9,5	2,2	Почва пласта O ₁ у контакта
"	"	191,50	0,050	1,8	0,8250	0,301	10,7	5,3	Почва пласта O ₁ в 1 м от контакта; фауны нет
"	К-168	20,21	0,080	2,8	0,6040	0,220	7,8	1,8	Кровля пласта мощн. 0,15 м; фауны нет
"	"	20,36	0,068	2,4	0,6755	0,247	8,8	2,6	Почва пласта мощн. 0,15; фауны нет

толщ и вызывала в цеолитоидах замену натрия на кальций. В качестве примера можно привести песчаник из скв. К-191 горизонт Ма. На глубине 96,90—97,30 м погребена *Ruthenia* — типичный обитатель моря; между тем химик должен признать этот песчаник пресноводным образованием, так как его отношение $E_{Na} : E_{Ca} = 1,4$ (табл. 47).

Если мы обратимся к разрезу толщи в соответствующем месте, то увидим, что на пласт угля мощностью 0,58 м на глубине 118,00 м налегают алевролиты, которые на глубине 111,16 м сменяются песчаником, содержащим *Ruthenia*. Выше песчаника на глубине 93,80 м лежит грубозернистый песчаник, а еще выше, на глубине 89,10 м, буровой скважиной встречен конгломерат. Эта картина показывает с полной ясностью, что содержащий *Ruthenia* песчаник после своего отложения в виде мелкозернистого песка был залит пресной водой, приносившей крупный песок и материал для вышележащего конгломерата; эта вода насквозь пропитала еще не сцементированный мелкозернистый песок с *Ruthenia* и превратила его в ложнопресноводное образование. Можно думать, что карбонатный цемент, превративший этот песок в песчаник, доставило не пермское море, бедное известковыми солями, о чем будет сказано ниже, а пермские пресные воды, залившие его после отступления моря.

Кроме песчаников, такие расхождения между результатами химического исследования и наблюдениями палеонтолога показывает и ряд глинистых образований; относящиеся сюда данные приведены в табл. 48.

Для аргиллита из скв. УК-1 глуб. 127,7—128,50 м, в котором палеонтолог обнаружил типичную морскую фауну, химическое исследование дало коэффициент 1,6, что заставляет отнести его к пресноводным образованиям. Разрез скважины показывает, что аргиллит этот содержит прослойки песчаника с отпечатками растений и растительным детритом; подстилает его алевролит с кальцитом (глуб. 129,26—130,41 м), ниже которого лежит алевровитовый песчаник с отпечатками растений и кальцитом

Порода	Скважина и горизонт	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		$\frac{ENa}{ECa}$	Определения палеонтологов
			г	ЕСа		г	ЕВа		
Песчаник	К-447	175,17—175,54	0,035	1,2	0,4125	0,150	5,2	2,4	Морская опресненная: <i>Lingula orientalis</i>
"	К-319	194,25	0,062	2,2	0,4830	0,176	6,3	1,8	Морская: <i>Lingula arctica</i> , <i>Astartella</i> sp., <i>Parallelodon</i>
"	К-146 гор. Na	605,5—607,5	0,160	6,7	0,7220	0,263	9,4	6,0	Морская: <i>Chonetes</i> sp., <i>Astartella</i> sp.
"	К-191 гор. Ma	96,30—97,30	0,084	3,0	0,5570	0,203	7,2	1,4	Морская: <i>Ruthenia</i>
"	К-319 гор. Na	323,89—325,0	0,090	3,2	0,6410	0,234	8,3	1,6	Морская: <i>Chonetes</i> sp., <i>Squamularia</i>
"	К-139	580,05—582,2	0,090	3,2	0,6640	0,242	8,6	1,7	Морская: <i>Chonetes</i> sp., <i>Squamularia</i> sp., <i>Rynchopora</i>
"	К-17/1	66,5—67,5	0,126	4,5	0,4655	0,169	6,0	0,3	Морская: <i>Ruthenia</i> , <i>Pectinidae</i>
"	"	67,8—70,7	0,080	2,8	0,5065	0,184	6,6	1,4	Морская: <i>Ruthenia</i> , <i>Canocrinella</i>
"	К-159 гор. Ma	250,10—252,95	0,050	1,8	0,5710	0,208	7,4	2,1	Морская: <i>Ruthenia</i> , <i>Rynchopora</i>
"	К-140 гор. Na	581,2	0,136	4,8	0,9640	0,352	12,5	1,6	Морская: гастроподы, остатки криноидей
Алевролит с песком	К-62	38,79	0,146	5,2	0,7390	0,269	9,6	0,8	Морская: <i>Canocrinella</i> , <i>Pinna</i> , мшанки

Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г поглотили из раствора хлористого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		E _{Na} E _{Ca}	Наблюдения палеонтологов
			г	E _{Ca}		г	E _{Ba}		
Алевролит	К-62	85,7	0,130	4,6	0,6290	0,229	8,2	0,8	Морская: <i>Lingula orientalis</i>
"	УК-1	127,7—128,5	0,080	2,8	0,5560	0,203	7,2	1,6	Морская: <i>Allorisma Productus, Gastro-poda</i>
Алевритовый аргиллит	УК-2	114,25—115,50	0,074	2,6	0,6560	0,239	8,5	2,3	Горизонт насыщен морской фауной: <i>Chonetes, Productus, Brachiopoda</i>
Алевритовый песчаник	УК-4	41,5—42,6	0,120	4,3	0,6270	0,229	8,2	0,9	Обильная морская фауна: гастроподы и пелециподы
То же	"	83,62—84,35	0,080	2,8	0,6720	0,245	8,7	2,1	Морская: <i>Parallelodon</i>
"	"	87,6—88,3	0,100	3,5	0,5690	0,207	7,4	1,1	Морская: <i>Bellerophon, Lingula orientalis</i> , пелециподы
Аргиллит	"	88,75—89,33	0,106	3,8	0,7290	0,266	9,5	1,5	Морская: <i>Bellerophon, Parallelodon, Lingula orientalis</i>
"	К-232	433,2—435,7	0,054	1,9	0,8590	0,314	11,2	4,9	Пресноводная: <i>Anthraconauta exgr. Phil., Anthraconauta sp.</i> , крылышки насекомых; порода, отлож. в застойной воде
"	К-512	167,7—168,25	0,080	2,8	1,1830	0,432	15,4	4,5	Пресноводная хорошей сохранности: <i>Palaeomutella, Carbonicola</i> , крылья насекомых; образование пресных застойных вод
Углистый аргиллит	К-512	232,0—232,2	0,054	1,9	0,9330	0,341	12,2	5,4	Пресноводная и крылья насекомых; образование застойных пресных вод

по трещинам; надо думать, следовательно, что рассматриваемая порода образовалась в пресной воде, в которой погибла попавшая туда морская фауна.

То же самое можно сказать и относительно аргиллита из скв. УК-2 глуб. 114,25—115,50 м, для которого был найден коэффициент 2,3 (табл. 48) и который оказался насыщенным морской фауной; этот аргиллит подстилается аргиллитовым песчаником (глуб. 114,75—115,60 м) и покрывается алевроитовым аргиллитом с прослойками аргиллита и отпечатками растений (глуб. 109,97—114,72 м); здесь мы также встречаемся с гибелью морской фауны в опресненном участке моря.

Для скв. УК-4 исследованы три образца алевроитовых песчаников и один аргиллит (табл. 48); для всех четырех пород найдены низкие коэффициенты (0,9 и 2,1), свидетельствующие о их пресноводном образовании, между тем как палеонтолог во всех случаях констатировал присутствие морской фауны. Разрез через эту скважину показывает, что мы здесь встречаем переслаивание алевролитов с алевроитовыми песчаниками и песчаниками, заключающими отпечатки растений и содержащими кальцит по трещинам; такое переслаивание начинается непосредственно под наносами (глуб. 35,43 м) и продолжается до глубины 100,78 м. Нередко залегающие здесь породы содержат растительный детрит. Вполне вероятно, что и здесь мы встречаемся с гибелью морской фауны в сильно опресненном участке моря.

Алевроит из скв. К-62 глуб. 85,7 м заключает морскую фауну (*Lingula orientalis*) и в то же время дает коэффициент, характерный для пресноводных образований (0,8). Разрез через эту скважину показывает, что этот алевроит контактирует с алевроитовым песчаником (глуб. 86,73—87,06 м), который в свою очередь подстилается песчаником (глуб. 87,06—87,95 м). Кроме того, рассматриваемый алевроит содержит отпечатки растений. Сказанного достаточно, чтобы признать этот алевроит пресноводным образованием; но этот вывод, кроме того, находится в полном согласии с тем обстоятельством, что та же скважина на глубине 95,80—96,30 м встретила аргиллит с коэффициентом 1,5 и пресноводной фауной *Anthracomya* exgr. *Wardi* и *Anthracomya conformis Krigeri*; в то же время выше рассматриваемого алевроита лежит крупнозернистый алевроит (глуб. 84,16—84,64 м), переходящий в песчаник.

Выше было отмечено, что при исследовании кровель и почв угольных пластов Воркутского месторождения в трех случаях были получены сравнительно высокие коэффициенты, между тем как соответствующие породы содержали пресноводную фауну. Такого характера расхождения были отмечены и в ряде других случаев, причем каждый раз, по мнению геологов, порода должна была отлагаться в пресной и притом застойной воде. Так как эти расхождения представляют большой интерес, то на них необходимо остановиться более подробно.

Сам по себе факт высоких коэффициентов солености у пород, отлагавшихся в пресных застойных водах, вполне понятен. В таких водах, как правило, всегда содержатся разлагающиеся растительные остатки, а следовательно, постоянно присутствуют продукты аэробного разложения растительного материала — гуминовые кислоты, которые вместе с солями кальция, растворенными в воде, образуют нерастворимые в воде гуматы; таким образом, в застойных водах кальциевые соли постоянно удаляются из раствора. В связи с этим глинистые частицы, принесенные в такой водоем, не подвергались пермутированию и оставались без изменения с тем отношением $ENa : ECa$, с каким они прибыли в бассейны; поэтому породы, отлагавшиеся в застойных бассейнах, должны иметь самые разнообразные коэффициенты солености, величины которых обуславливались исходным материалом, при химическом разрушении которого образовались эти породы. В табл. 49

Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили из р-ра раствора хлор- истого бария окиси бария в г	Поглощенная окись бария в пересчете на окись кальция		$\frac{ENa}{ECa}$	Определения геологов
			г	ЕСа		г	ЕВа		
Аргиллит	К-500	268,25—271,65	0,044	1,6	1,1890	0,434	15,5	8,7	Пресноводная: <i>Palaeomutella Carbonicola</i> , рачек <i>Leaja</i> } Пакеты К и J образования за- стойных вод с конкрециями сидеритов
Алевритовый аргиллит	К-325	259,3—259,8	0,040	1,4	1,2320	0,449	16,0	10,4	
Углистый аргиллит	К-157	299,30	0,058	2,0	0,9998	0,363	13,0	5,5	Пресноводная: <i>Anthraconauta sp.</i> , <i>Palaeomutella sp.</i>
То же	К-157	342,37	0,028	1,0	0,8150	0,298	10,6	9,6	Пресноводная: <i>Anthraconauta gigantea</i> . <i>Palaeomutella exgr.</i>
" "	К-319	378,0	0,050	1,8	1,1010	0,402	14,3	7,0	Пресноводная: <i>Anthracosidae</i> плохой сохранности
Аргиллит	К-159	154,1—154,5	0,066	2,3	0,8690	0,317	11,3	3,9	Пресноводная: антракозиды, м. остра- коды
"	К-140	571,75—571,82	0,054	1,9	0,9370	0,342	12,2	5,4	Пресноводная: <i>Palaeomutella sp.</i> , <i>Palaeomutella conformis lingulata</i>
"	К-232	433,2—435,7	0,054	1,9	0,8590	0,314	11,2	4,9	Пресноводная: <i>Anthraconauta exgr.</i> <i>Phil.</i> , <i>Anthraconauta sp.</i> , крылышки на- секомых, порода отложилась в застой- ной воде
"	К-512	167,7—168,25	0,080	2,8	1,1830	0,432	15,4	4,5	Пресноводная хорошей сохранности: крылья насекомых, отложилась в застой- ной воде
Углистый аргиллит	К-512	232,0—232,2	0,054	1,9	0,9330	0,341	12,2	5,4	Пресноводная и крылья насекомых, об- разование застойных пресных вод

приведены результаты химического исследования таких пород и выводы геологов об условиях их образования. Присутствие в породе рачка *Leaja* служит достаточным основанием для отнесения ее в число образований застойных вод; нахождение в той же породе хорошо сохранившихся крылышек насекомых является хорошим подтверждением этого вывода.

К такому же заключению можно прийти после рассмотрения разрезов скважин, из которых взяты описываемые породы. В этом отношении значительный интерес представляет сопоставление данных химического исследования со стратиграфическим положением аргиллитов из скв. К-159 глуб. 154,1—154,5 м и К-140 глуб. 571,75—571,82 м. Для аргиллита из первой скважины отношение $ENa : ECa$ найдено равным 3,9, а для аргиллита из второй скважины это отношение оказалось равным 5,4. По этим коэффициентам мы должны признать эти породы отложившимися в морской воде, хотя и несколько опресненной, между тем палеонтолог нашел в них пресноводную фауну (табл. 49). Разрез скв. К-159 показывает, что исследованный аргиллит является кровлей маломощного угольного пласта (0,17 м), который, по-видимому, надо отнести к аллохтонным образованиям; он содержит обугленные растения; на этом аргиллите лежит алевритовый песчаник (глуб. 151,30—153,60 м) с обугленным детритом. Не подлежит сомнению, что рассматриваемые аргиллит и алевритовый песчаник отлагались в застойных пресных водах, богатых растительными остатками и гуминовыми кислотами, а следовательно, бедных кальциевыми солями.

Из разреза скв. К-140 видно, что аргиллит, который при химическом исследовании дал коэффициент 5,4 и содержал пресноводную фауну, заключает прослойки углисто-глинистого аргиллита с отпечатками флоры; выше него лежат алевритовый аргиллит (глуб. 568,75—569,10 м), крупнозернистый алевролит (глуб. 568,45—568,75 м) и алевритовый песчаник (глуб. 566,35—568,45 м) с отпечатками растений и органическими отложениями; таким образом, отложение обеих пород в застойных водах с высоким содержанием гумусовых веществ и низким содержанием кальциевых солей не может вызывать сомнений.

Можно высказать предположение, что и аргиллит из скв. К-319 глуб. 378,0 м, давший коэффициент 7,0 и содержащий пресноводную фауну (табл. 49), также отложился в застойном пресноводном бассейне, так как ниже его лежит алевритовый песчаник (глуб. 379,67—382,70 м), еще ниже следует небольшой слой аргиллита (глуб. 382,70—383,20 м), который глубже сменяется мощным песчаником (глуб. 383,20—387,18 м) с карбонатным цементом. Присутствие углистой массы в аргиллите из скв. К-157 глуб. 299,30 м вместе с пресноводной фауной свидетельствует о том, что и эта порода отложилась в пресноводном застойном бассейне.

Породы из скв. К-500 глуб. 268,25—271,65 м, К-325 глуб. 259,3—259,8 м и К-512 глуб. 167,7—168,25 и 232,0—232,2 м не вызывают сомнений в своем происхождении; найденная в них пресноводная фауна и крылышки насекомых убедительно говорят, что они отлагались в пресных застойных водах.

Таким образом, высокие коэффициенты солености пород, результаты исследования которых приведены в табл. 49, с химической точки зрения вполне понятны.

Однако необходимо было найти и химический метод определения, образовалась ли данная осадочная порода в морской воде или же в пресной застойной; иными словами, надо было найти химический способ, позволяющий отличать осадочные породы морского происхождения с характерным и вполне естественным для них высоким коэффициентом $ENa : ECa$ от осадочных пород, образовавшихся в пресных застойных

водах и показывающих иногда совершенно не свойственный таким породам высокий коэффициент.

Теоретически осадочная порода, образовавшаяся в морской воде, должна находиться в равновесии с морской водой; это действительно и наблюдается, как увидим ниже. Наоборот, порода, отложившаяся в пресной застойной воде, должна реагировать с морской водой, несмотря на свой высокий коэффициент. В этом направлении и надо было искать решения вопроса о химических способах различать указанные породы между собой.

Первые же опыты в этом направлении показали, что породы, образовавшиеся в застойных пресных водах, реагируют с морской водой совершенно своеобразно, показывая, что они никогда еще не приходили в соприкосновение с растворами хлористого натрия; все такие породы выделяют в раствор поваренной соли ион алюминия, вне зависимости от того, содержит ли такой раствор соли кальция (морская вода) или же нет; точно так же характер этой реакции не зависит от величины коэффициента $E_{Na} : E_{Ca}$; после наступления равновесия в системе осадочная порода, образовавшаяся в застойной пресной воде, и раствор поваренной соли во всех случаях в растворе легко обнаруживается присутствие соли алюминия.

В этом отношении очень яркие результаты дало исследование пород, слагающих Икитинское буроеугольное месторождение и представляющих пресноводные образования. Результаты этого исследования приведены в табл. 50, где в левой половине даны числа, полученные при реакции пород с раствором хлористого бария, а в правой — числа, полученные при реакции тех же пород с раствором, содержащим хлористый натрий и сернокислый кальций или же один хлористый натрий.

Породы, относимые геологами к пресноводным образованиям, показали при реакции с раствором хлористого бария высокую обменную способность (№ 1, 2, 3, 4 и 6 — больше единицы для BaO) и в четырех случаях дали высокий коэффициент $E_{Na} : E_{Ca}$ (4,1—5,2), какой обычно показывают породы, отложившиеся в опресненных, но все же ясно соленоводных участках моря. Две породы дали низкую величину для этого коэффициента (0,4 и 1,9), свойственную породам, отложившимся в пресноводных бассейнах. Однако при реакции с раствором поваренной соли все шесть пород выделили в раствор соль алюминия. Если бы первые четыре породы когда-либо приходили в соприкосновение с морской водой, они непременно прореагировали бы в сторону образования новых соединений, неспособных больше отдавать хлористый алюминий при действии раствора поваренной соли. Следовательно, эти породы отлагались в пресной воде, бедной солями кальция; в противном случае эти породы содержали бы значительно больше пермутируемого кальция и в связи с этим дали бы гораздо меньшую величину для коэффициента $E_{Na} : E_{Ca}$. Такими пресными водами, бедными солями кальция, могут быть только застойные воды, в которых разлагаются при доступе воздуха растительные остатки и образуются значительные количества гуминовых кислот, дающих с солями кальция труднорастворимые гуматы, выпадающие из раствора. В дальнейшем мы найдем подтверждение этого вывода в наблюдениях геологов.

Породы № 5 и 6 образовались в аналогичных условиях — отлагались в застойных водах; и они оказались способными реагировать с раствором поваренной соли в сторону образования хлористого алюминия; однако содержание в них пермутируемого кальция значительно выше, чем в предыдущих четырех породах (низкая величина для $E_{Na} : E_{Ca}$). Следовательно, тот материал, который дал начало этим породам, был принесен в застойный бассейн уже с высоким содержанием пермутируемого кальция. Нельзя, однако, думать, что этот материал увеличил содержание пермути-

№ опыта	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили окиси бария		100 г породы поглотили окиси бария в пересчете на окись кальция в г	E _{Na} E _{Ca}
				г	E _{Ca}	г	E _{Ba}		
1	Алевролит с карбонатом	Артскв. ТЭС	70,8	0,080	2,8	1,3360	17,4	0,480	5,2
2	То же	То же	93,65	0,080	2,8	1,1860	15,4	0,433	4,5
3	Алевролит	72	32,15	0,080	2,8	1,3310	17,3	0,480	5,2
4	Алевролит с карбонатом	Артскв. ТЭС	111,0	0,090	3,2	1,2580	16,4	0,459	4,1
5	То же	Шахта 6	—	0,250	8,9	0,9890	12,9	0,361	0,4
6	" "	Шахта 2	—	0,150	5,3	1,1790	15,3	0,430	1,9

руемого кальция по пути в застойный бассейн вследствие реакции с кальциевыми солями того водного потока, который переносил этот материал; в этом случае глинистые частицы утратили бы способность реагировать с поваренной солью в сторону образования хлористого алюминия. Отсюда надо сделать вывод, что породы, отложившиеся в застойных пресноводных бассейнах и сохранившие способность реагировать с поваренной солью в сторону образования хлористого алюминия при низкой величине для коэффициента $E_{Na} : E_{Ca}$, были принесены водным потоком, не содержащим заметных количеств растворенных кальциевых солей. Следовательно, породы, отлагавшиеся в пресноводных застойных бассейнах и сохранившие способность реагировать с поваренной солью в сторону образования хлористого алюминия, находятся в том самом неизменном состоянии, в каком они образовались при выветривании полевых шпатов. Ниже будет дано подтверждение этого вывода.

Надо заметить, что исследованные породы Интинского бурогоугольного месторождения, кроме одной (№ 3), содержали карбонат кальция, что, конечно, не могло не сказаться на количестве кальция, перешедшего в раствор поваренной соли; но так как нас интересует в данном случае исключительно переход в раствор алюминия, то мы можем не обращать внимания на присутствие в породе карбоната. Реакция с хлористым барием и в этом случае протекает нормально, что и понятно: растворимость углекислого кальция ($1,0 \cdot 10^{-3}$ в 100 мл) и углекислого бария ($8,0 \cdot 10^{-4}$ в 100 мл) практически одинакова. При изучении других пород из Интинского месторождения было установлено, что присутствие в породе карбоната кальция не оказывает существенного влияния на результат реакции с хлористым барием.

Результаты исследования интинских пород № 1, 2, 4 и 6 представляют большой интерес еще и потому, что здесь имеется налицо комбинация карбоната кальция с глинистой породой, не насыщенной кальцием и содержащей способный пермунитоваться натрий, т. е. та самая комбинация, которая давно уже привлекает внимание почвоведов — исследователей лёсса, — и до сих пор не находит рационального объяснения. В данном случае вопрос решается просто: исследованные породы отлагались в вод-

Реакция с раствором хлористого натрия и сульфата кальция							Наблюдения палеонтологов
Содержание в 100 мл раствора до реакции в г		В 100 мг раствора окиси кальция после реакции	Изменение содержания окиси кальция в 100 мл раствора	В 100 г породы пермутируемой окиси кальция после реакции	$\frac{ENa}{ESa}$ после реакции	100 г породы выделены в растворе окиси алюминия в г	
NaCl	CaO						
3,00	0,0580	0,0420	-0,016	0,160	2,0	0,120	Пресноводная: почва II пласта
3,00	0,0660	0,0651	-0,009	0,126	2,5	0,120	Пресноводная: почва I пласта
3,00	0,580	0,0420	-0,016	0,160	2,0	0,220	Пресноводная: угленосная толща
3,00	0,0660	0,0680	0,002	0,080	4,9	0,150	Пресноводная: основание угленосной толщи
3,00	0,000	0,032	0,032	0,090	3,0	0,110	Пресноводная: кровля X пласта
3,00	0,000	0,034	0,034	0,000	∞	0,110	Пресноводная: почва V пласта

ном бассейне, не содержащем в растворе кальциевых солей, и были принесены туда потоком, вода которого также не содержала в растворе кальциевых солей, способных пермутировать натрий глинистых пород. Следовательно, карбонат кальция был принесен в бассейн, как таковой, а не в виде растворимого бикарбоната. Окончательный вывод здесь может быть сделан лишь после изучения реакций глинистых пород с растворами бикарбоната кальция; результаты опытов пермутирования этих пород слабыми растворами гипса (см. ниже) заставляют думать, что пермутирующая способность растворов бикарбоната кальция очень мала.

Аналогичные результаты были получены при исследовании пермских осадочных пород левобережья Печоры. Часть этих пород (пестроцветные глины) относится геологами Ухты к континентальным образованиям. Результаты, полученные при этом, собраны в табл. 51.

Значительное число этих пород обладает высоким коэффициентом $ENa : ECa$ — от 4 до 6 (№ 1, 6, 7, 10), совершенно не отвечающим их пресноводно-континентальному происхождению. В то же время эти породы показывают большую обменную способность по отношению к хлористому барью, достигающую в четырех случаях почти 2 г окиси бария на 100 г породы (№ 2, 6, 9 и 14) и лишь в одном случае имеющую величину, падающую ниже единицы (№ 11); уже одно это обстоятельство не позволяет относить эти породы к образованиям морского происхождения, несмотря на высокие коэффициенты $ENa : ECa$ у многих из них. В тех случаях, когда обменная способность достигает 20—25 м-экв. на 100 г породы, едва ли возможно относить их даже к пресноводным образованиям; не подлежит сомнению, что продолжительное соприкосновение продуктов выветривания полевых шпатов даже к дистиллированной водой понизит их обменную способность вследствие пермутирования водородным ионом; поэтому такие породы надо отнести скорее к эоловым образованиям; к этому вопросу мы вернемся ниже. Содержание пермутируемого кальция в этих породах также слишком велико, чтобы можно было признать их морскими образованиями; оно лишь в двух случаях ниже 0,100, а в одном случае (№ 2) подымается до 0,230. В соответствии со всеми этими данными рассматриваемые породы не находятся в равновесии ни с раствором поваренной соли и сульфата кальция, ни с раствором одной лишь поваренной соли или одного сульфата кальция; характерно при этом, что во всех этих реакциях в растворах образуется хлористый алюминий.

Таблица 51

№ опыта	Порода	Реакция с хлористым барием								Реакция с хлористым натрием и сульфатом кальция			Наблюдения палеонтологов
		Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в растворе окиси кальция		100 г породы поглотили окиси бария		100 г породы поглотили BaO в пересчете на CaO в г	ENa Eca	Содержание в 100 мл раствора до реакции в г		100 г породы выделили в раствор Al ₂ O ₃ в г	
				г	Eca	г	Eba			NaCl	CaO		
1	Глина зелено-серая сланцевая, песчанистая	КС-3	96,5—104,5	0,070	2,5	1,0070	13,1	0,367	4,2	3,00	0,0660	0,110	Пресноводная
2	Глина буровато-серая песчанистая	3	72,2	0,230	8,2	1,8647	24,3	0,680	1,9	3,00	0,0606	0,190	Печорский район, Кырта-Июль; артинский ярус
3	Глина бурая песчанистая, слюдястая	3	88,5—104,4	0,120	4,3	1,3930	18,1	0,508	3,2	3,00	0,0560	0,090	Район Вымский Синдор; казанский ярус
4	Глина бурая песчанистая, слюдястая	3	83,5—104,4	—	—	—	—	—	—	3,00	0,0560	0,000	Район Вымский Синдор; казанский ярус
5	Глина светло-серая	3	103,4	0,140	5,0	1,3400	17,4	0,489	2,5	3,00	0,0606	0,060	Печорский район, Кырта-Июль; артинский ярус
6	Глина темно-коричневая слюдястая	3	106,2	0,090	3,2	1,8070	23,5	0,655	6,3	3,00	0,0560	0,100	То же
7	То же	3	184,9—185,1	0,100	3,6	1,4720	19,2	0,537	4,3	3,00	0,0560	0,080	" "
8	" "	3	184,9—185,1	0,100	3,6	1,4720	19,2	0,537	4,3	0,000	0,0240	0,014	" "
9	Глина светло-серая, песчанистая, слюдястая	3	190,1—190,9	0,150	5,3	1,9710	25,7	0,719	3,9	0,000	—	—	Печорский район, Кырта-Июль; артинский ярус
10	Глина темно-серая песчанистая	3	244,4—247,0	0,100	3,6	1,5110	19,7	0,551	4,5	3,00	0,0560	0,090	Район Вымский Синдор; казанский ярус
11	Глина зелено-серая сланцевая, слюдястая	632	397,0—399,0	0,100	3,6	0,9520	12,4	0,347	2,1	3,00	0,0560	0,063	По данным ЦНИЛ, морская без фауны; р-н Ухтинский
12	То же	632	397,0—399,0	0,100	3,6	0,9520	12,4	0,347	2,1	0,00	0,0240	0,016	То же
13	Глина красно-бурая и зелено-серая пятнистая	16	150,9—156,85	0,120	4,2	1,0510	13,7	0,384	2,2	3,00	0,0606	0,120	Район Печорский Югид; пестроцветная свита P ₂ ²
14	Глина зелено-серая слюдястая	1	230,0—237,1	0,220	7,8	1,8647	24,3	0,680	2,1	3,00	0,0606	0,120	Район Вымский Синдор; уфимская свита

На основании данных, полученных при реакции пород с 1) раствором хлористого бария, 2) раствором поваренной соли и сульфата кальция и 3) раствором сульфата кальция, были вычислены новые коэффициенты $ENa : ECa$ в предположении, что обменная способность породы не меняется, несмотря на выделение окиси алюминия, что, конечно, неверно. Все имеющиеся в нашем распоряжении данные об осадочных породах морского происхождения говорят с полной определенностью, что глинистые породы после реакции с морской водой снижают свою обменную способность и совершенно утрачивают способность выделять в раствор алюминий при реакции с поваренной солью. Кроме того, многочисленные опыты с естественными и искусственными цеолитами показывают, что каждая новая реакция пермутирования снижает их обменную способность; практика смягчения жестких вод в котельных с помощью глауконитовых фильтров также дает достаточно доказательств, что глауконит после ряда регенераций настолько сильно снижает свою обменную способность, что фильтры приходится вычищать и загружать свежим песком.

Таким образом, вычисленным коэффициентам $ENa : ECa$ не следует придавать значения. Эти коэффициенты показывают, однако, что при взаимодействии с морской водой даже при повышенном содержании в ней сульфата кальция глинистые породы понижают содержание в них пермутлируемого кальция и повышают содержание пермутлируемого натрия, при реакции же с пресной жесткой водой происходит обратное явление.

На основании приведенных в табл. 51 данных мы можем утверждать, что породы, отложившиеся в застойных водах, содержат значительные количества алюминия, способного переходить в раствор поваренной соли; такая реакция и может служить отличительным признаком этих пород.

В предыдущих опытах изучения осадочных пород воркутской угленосной толщи наблюдались случаи расхождения между выводами геологов об условиях отложения этих пород и заключениями на основании результатов химического исследования тех же пород. Оказалось, что эти расхождения легко устраняются при исследовании пород расширенным методом с установлением их отношения к морской воде или же к раствору поваренной соли. Ряд примеров в табл. 52 служит хорошей иллюстрацией этого; приведенные в этой таблице числа заслуживают подробного рассмотрения.

Из скв. К-242 взяты шесть образцов углистого аргиллита с глуб. 236,8—246,1 м (опыты 1—6). Уже одна примесь обугленного органического материала в этом аргиллите служит достаточным основанием, чтобы признать его образованием пресных застойных вод. Палеонтологи нашли в пяти случаях пресноводную фауну и только на глубине 242,8 м в аргиллите была обнаружена *Lingula orientalis*, способная жить в сильно опресненных участках моря; обычно глинистые породы, содержащие *Lingula orientalis*, при химическом исследовании показывают величину для коэффициента $ENa : ECa$, лежащую между 3 и 4. Между тем в рассматриваемых случаях только один аргиллит с глубины 236,8 м имел коэффициент, характерный для пресноводных осадочных пород, — 1,5; в этом аргиллите были найдены обломки антракозид. Остальные аргиллиты показали коэффициенты, свойственные осадочным породам, отлагавшимся в слабо опресненных участках моря. Все эти аргиллиты при взаимодействии с раствором поваренной соли и сульфата кальция выделяли в раствор алюминий; это служит неопровержимым доказательством, что рассматриваемые породы никогда не приходили в соприкосновение с морской водой; в их числе был и аргиллит с глубины 242,8 м, где была найдена *Lingula orientalis*; несомненно, *Lingula* попала сюда случайно и погибла, сама же порода не приходила в соприкосновение даже с сильно опресненной водой; в

№ опыта	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор хлористого бария окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария		100 г породы поглотили BaO в пересчете на CaO в г	ENa — ESa	Содержание в 100 мл раствора до реакции, в г		В 100 мл раствора CaO после реакции в г	100 породы выделили в раствор Al ₂ O ₃ в г	Наблюдения палеонтолога
				г	ESa	г	EBa			NaCl	CaO			
1	Аргиллит углистый	К-242	236,8	0,128	4,57	0,8855	11,54	0,323	1,5	—	—	—	—	Антракозиды
2	То же	"	238,0	0,038	1,35	0,7905	10,3	0,288	6,6	3,00	0,0229	0,0310	0,082	Пресноводн. <i>Palaeomutella</i> и остракоды
3	"	"	242,8	0,043	1,5	0,8310	10,8	0,302	6,1	—	—	—	—	<i>Lingula orientalis</i>
4	"	"	244,45	0,050	1,70	0,8797	11,5	0,322	5,7	3,00	0,0392	0,0472	0,104	Пресноводн. <i>Anthraconauta</i>
5	"	"	244,8	0,054	1,90	0,6850	8,9	0,249	3,6	3,00	0,0229	0,0335	0,036	Антракозиды
6	"	"	246,1	0,040	1,40	0,6935	9,4	0,263	5,3	3,00	"	0,0309	0,070	Пресноводн. <i>Anthraconauta</i>
7	Аргиллит	К-243	312,1	0,055	1,9	0,9000	11,6	0,329	4,9	3,00	0,0537	0,0555	0,056	<i>Lingula orientalis</i>
8	"	"	312,25	0,068	2,4	0,8795	11,4	0,321	3,7	3,00	"	0,0588	Есть	То же
9	"	"	312,5	0,068	2,4	0,9532	12,4	0,348	4,2	2,00	"	0,0572	Есть	<i>Lingula orientalis</i> и <i>Dentalium</i>
10	Аргиллит углистый	"	312,7	0,078	2,8	0,0235	13,3	0,374	3,7	3,00	"	0,0593	Есть	Пресноводн. <i>Anthraconauta</i>
11	Аргиллит	"	313	0,069	2,4	0,9775	12,7	0,357	4,2	3,00	"	0,0587	Есть	<i>Leda</i> и <i>Dentalium</i>
12	Аргиллит углистый	"	313,2	0,073	2,8	0,8995	11,7	0,328	3,2	—	—	—	—	Антракозиды
13	Аргиллит	К-271	202,7 202,9	0,050	1,8	0,8173	10,7	0,300	4,9	3,00	0,0537	0,0544	0,026	<i>Lingula orientalis</i>
14	"	"	202,9	—	—	—	—	—	—	3,00	0,0268	0,0339	0,044	То же

№ опыта	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор хлористого бария окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора хлористого бария окиси бария		100 г породы поглотили BaO в пересчете на CaO в г	ENa ECa	Содержание в 100 мл раствора до реакции в г		В 100 мл раствора CaO после реакции в г	100 г породы выделили в раствор Al ₂ O ₃ в г	Наблюдения палеонтолога
				г	ECa	г	EBa			NaCl	CaO			
				15	Аргиллит	К-271	203,0			0,053	1,9			
16	"	"	203,0	—	—	—	—	—	—	3,00	0,0268	0,0334	0,068	То же
17	"	К-270	125,0	0,091	3,2	1,1075	14,2	0,404	3,3	3,00	0,0537	0,0531	Есть	Крылышки насекомых
18	"	"	125,0	—	—	—	—	—	—	3,00	0,0268	0,419	0,028	То же
19	"	"	128,8	0,102	3,6	1,1767	15,3	0,429	3,2	3,00	0,0537	0,0574	Есть	Крылышки насекомых и астракониды
20	"	К-438	52,2	0,135	4,8	0,7963	10,4	0,291	1,2	3,00	0,0713	—	0,051	Крылышки насекомых
21	"	"	52,2	—	—	—	—	—	—	3,00	0,0268	0,0521	0,048	То же
22	"	К-241	228,5	0,079	2,8	0,9315	12,1	0,339	3,3	3,00	0,0537	0,0590	0,062	{ <i>Palaeomutella Edmondiana</i> и <i>Anthraconauta</i>
23	"	"	228,5	—	—	—	—	—	—	3,00	0,000	0,0146	0,060	То же
24	Аргиллит углистый	К-1/II	247,93— 249,37	0,035	1,25	0,8315	10,8	0,302	7,7	3,00	0,0560	0,0330	0,160	Антракозиды, остракоды
25	То же	"	261,28— 261,48	0,040	1,43	0,8732	11,4	0,319	6,9	3,00	0,0392	0,0420	0,080	<i>Lingula orientalis</i>
26	"	"	261,48	—	—	—	—	—	—	0,000	0,024	0,002	0,000	То же
27	"	К-515	189,36	0,060	2,1	0,9100	11,8	0,332	4,6	3,00	0,0580	0,0500	0,160	Антракозиды и крылышки насекомых
28	"	К-512	334,1— —334,45	0,040	1,4	0,7978	10,4	0,291	6,4	3,00	0,0660	0,0580	0,080	То же

противном случае она не реагировала бы с раствором поваренной соли с выделением алюминия.

Еще более интересные результаты были получены для пород из скв. К-243. Найденные для них коэффициенты (от 3,2 до 4,9) говорят, что они отложились в морской воде, хотя и значительно опресненной. Палеонтолог нашел в трех случаях (глубины 312,1—312,5 м) морскую фауну, способную жить в опресненных участках моря (*Lingula orientalis* и *Dentalium*). Несколько глубже — через 0,3 м — были найдены морские *Leda* и *Dentalium*, а еще через 0,2 м в аргиллите снова обнаружены пресноводные *Anthracosidae*.

Несомненно, рассматриваемые породы отложились в том месте, где происходила борьба морских и пресных вод; мы не можем, однако, сказать на основании одних данных палеонтологии, наступали ли пресные воды на участок моря, или наоборот — морская вода на пресноводный бассейн; погибали ли при этом морские животные, попав в пресную воду, или же вымирала пресноводная фауна вследствие быстрого осолонения бассейна. Химия же дает в этом случае совершенно определенный ответ. Все шесть пород реагировали с раствором хлористого натрия и сульфата кальция в сторону выделения алюминия; это указывает, что породы не приходили в соприкосновение даже с разбавленной морской водой. Следовательно, бассейн, где отлагались эти породы, был пресноводный и застойный; море при частичных краткосрочных трансгрессиях достигало этого бассейна, приходило с ним в соприкосновение, но не заливало его и не меняло солености воды; гибла попадавшая туда морская фауна, а пресноводная продолжала жить; место, где отлагались эти породы, было кладбищем для морских жителей и ареной оживленной деятельности пресноводной фауны. Таким образом, результаты химического исследования осадочных глинистых пород позволяют более подробно прочесть условия их образования, чем это можно сделать на основании палеонтологических наблюдений.

Необходимо, однако, иметь в виду, что этот вывод не является окончательным, твердо установленным; ниже мы увидим, что глинистые породы, сходные по своей обменной способности и коэффициентам солености, обладают различными коллоидо-химическими свойствами; возможно поэтому, что в некоторых случаях нельзя будет ограничиться испытанием глин только на их отношение к растворам хлористого бария и поваренной соли; вероятно, потребуются другие дополнительные исследования.

Только что сделанный вывод находит новое основание в результатах исследования аргиллитов из скв. К-271; в аргиллите с глубины 202,7—202,9 м найдены *Lingula orientalis*, а через 1 см на глубине 203,0 м встречена пресноводная *Anthraconauta*. Не может подлежать сомнению, что оба аргиллита отложились в одних и тех же условиях; слишком небольшое расстояние отделяет *Lingula orientalis* от пресноводной *Anthraconauta*. Следовательно, либо *Lingula orientalis* погибла, попав в совершенно пресную воду, либо *Anthraconauta*, случайно попав в морскую воду, не вынесла новых для нее условий существования. Решить же вопрос, что произошло на самом деле, палеонтология не может. С химической точки зрения оба аргиллита должны показать одинаковые коэффициенты, независимо от того, отлагались ли они в одном водоеме или же один из них отложился в соленой морской воде, а другой — в пресной; если теперь эти аргиллиты должны быть отнесены к водонепроницаемым породам, то в первый период после своего отложения они были и водопроницаемы и реакционноспособны; а потому аргиллит, отложившийся в пресной воде, успел бы пропитаться морской водой и превратиться в породу с высоким морским коэффициентом $ENa : ECa$; наоборот, аргиллит, отложившийся в морской воде,

имел возможность по той же причине превратиться в породу с низким коэффициентом после вытеснения морской воды нахлынувшим пресноводным потоком.

В том и другом случае для рассматриваемых аргиллитов мы должны получить одинаковые коэффициенты. В действительности мы видим поразительное совпадение всех чисел, полученных при реакции обоих аргиллитов с раствором хлористого бария; найденные для них коэффициенты в пределах ошибок опыта совпадают. Коэффициенты эти высоки (4,9) и говорят о том, что оба аргиллита отложились либо в слегка опресненной морской воде, либо в пресноводном застойном бассейне. Так как оба аргиллита при реакции с раствором поваренной соли выделяют в раствор алюминий, то мы должны признать, что они отлагались в пресной застойной воде. Количество выделенного алюминия в обоих случаях различно (0,044 и 0,068), но это объясняется некоторой разницей в характере самих глин, превратившихся впоследствии в эти аргиллиты; такая разница вполне естественна при совершенно одинаковых коэффициентах. Полученные при реакции этих аргиллитов с раствором поваренной соли числа также показывают хорошие совпадения; заметные, но не имеющие существенного значения расхождения некоторых чисел связаны с различными количествами отданного в раствор алюминия и также объясняются небольшим различием в химическом характере исходных глин.

При исследовании реакции этих аргиллитов с растворами хлористого бария и поваренной соли были определены количества магния, отданные породами в раствор (см. ниже, табл. 53). И в этом случае получены хорошие совпадения. Содержание в этих аргиллитах пермутируемого магния также говорит вполне определенно за то, что обе эти породы отложились в пресной воде. Если бы рассматриваемые аргиллиты отлагались в морской воде, то мы должны были бы найти в них гораздо больше пермутируемого магния, так как морская вода содержит в растворенном виде гораздо больше солей магния, чем кальция (содержание выражается в эквивалентах).

В табл. 52 мы находим также данные для нескольких аргиллитов, относительно которых у палеонтологов сложилось вполне определенное убеждение, что они отлагались в пресноводном застойном бассейне; в этих аргиллитах найдены хорошо сохранившиеся крылья насекомых; это аргиллиты из скв. К-270 глуб. 125,0 и 128,8 м (опыты 17,18 и 19), скв. К-515 глуб. 189,36 м (опыт 27), скв. К-512 глуб. 334, 1—334,15 м (опыт 28) и К-438 глуб. 52,2 м (опыты 20 и 21); и в этих случаях для аргиллитов получены коэффициенты, характерные для пород, отлагавшихся в опресненных участках моря; но так как эти аргиллиты при реакции с раствором поваренной соли выделяли алюминий, то мы должны согласиться с палеонтологом относительно условий их образования.

Для аргиллитов из скв. К-270 и К-438 определено содержание пермутируемого магния; и в этих случаях соотношение между количествами пермутируемых магния и кальция говорит совершенно определенно, что породы эти отлагались в пресной воде (см. ниже, табл. 53). Такое же соотношение установлено и для аргиллита из скв. К-241 глуб. 228,5 м, относительно которого ни у палеонтолога (найденны *Palaeomutella Edmondiana* и *Anthracopauta* sp.), ни у химика (порода отдает алюминий в раствор поваренной соли) не возникает сомнений в пресноводном происхождении. Таким образом, определение содержания в породе пермутируемого магния является новым методом для установления тех условий, в которых происходило образование этой породы.

Если порода отлагалась в морской воде, где содержание солей магния значительно выше, чем солей кальция (как было в прежние геологические

периоды, в этом надо убедиться при дальнейших исследованиях), отношение содержания в породе пермутируемого кальция к содержанию пермутируемого магния должно быть меньше единицы. Если же порода отлагалась в пресной воде, это отношение должно быть больше единицы. Таким образом, для установления условий образования осадочных пород мы имеем два коэффициента — $ENa : ECa$ и $EMg : ECa$; первый из них требует дополнительного определения отношения породы к раствору поваренной соли, если этот коэффициент больше двух, второй не требует такого дополнительного исследования; следовательно, оба эти коэффициента, получаемые в одном опыте пермутирования раствором хлористого бария, вполне определяют условия отложения породы, причем коэффициент $ENa : ECa$ определяет в то же время степень опреснения морской воды. Соответствующие цифры даны в табл. 53.

Таблица 53

Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор окиси магния		100 г породы отдали в раствор окиси кальция		$\frac{ECa}{EMg}$	Условия отложения пород
		г	EMg	г	ECa		
K-243	312,1	0,023	1,1	0,055	1,9	1,7	Все породы на основании определений палеонтолога и результатов химического исследования признаны пресноводными
K-271	202,7	0,033	1,6	0,050	1,8	1,1	
K-270	128,8	0,064	3,2	0,102	3,6	1,1	
K-438	52,2	0,034	4,2	0,135	4,8	1,1	
K-241	228,5	0,048	2,4	0,079	2,8	1,6	
K-238	236,06	0,038	1,8	0,062	2,2	1,2	
"	192,29	0,041	2,0	0,073	2,6	1,3	
"	162,48	0,056	2,8	0,037	3,1	1,5	
K-22/1	272,66	0,033	1,6	0,049	1,7	1,1	

Если сопоставить найденные коэффициенты $ENa : ECa$ для таких пород, относительно образования которых в пресноводных застойных водоемах не возникает никаких сомнений, то окажется, что величины для них колеблются в очень широких пределах (табл. 54) — от 1,2 до 10,4. Так как застойные пресные воды не содержали в растворе заметных количеств солей, то попадавшие в них глинистые частицы, способные к реакции обмена

Таблица 54

№ породы	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	В 100 г породы пермутируемой MgO		100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили окиси бария		100 г породы поглотили бария в пересчете на CaO в г	$\frac{ENa}{ECa}$
				г	EMg	г	ECa	г	EBa		
1	Аргиллит	K-500	268,25— —271,65	—	—	0,044	1,6	1,1890	15,5	0,434	8,7
2	Алевритовый аргиллит	K-325	259,3— —259,8	—	—	0,040	1,4	1,2320	16,0	0,449	10,4
3	Углистый аргиллит	K-242	238,0	—	—	0,038	1,35	0,7905	10,3	0,288	6,6
4	Аргиллит	K-270	125,0	0,076	3,8	0,091	3,2	1,1075	14,2	0,404	3,3
5	"	"	128,8	0,064	3,2	0,102	3,6	1,1767	15,3	0,429	3,2
6	"	K-438	52,2	0,084	4,2	0,135	4,8	0,7963	10,4	0,291	1,2
7	"	K-241	228,5	0,048	2,4	0,079	2,8	0,9315	12,1	0,339	3,3
8	"	K-271	202,7— —202,9	0,033	2,6	0,050	1,8	0,8173	10,7	0,300	4,9
9	"	"	203,0	0,026	1,3	0,053	1,9	0,8483	11,0	0,308	4,8
10	"	K-512	334,1— —334,15	—	—	0,040	1,4	0,7978	10,4	0,291	6,4

пермутитового характера, не могли подвергаться каким бы то ни было изменениям и осаждались на дно водоема в том самом виде, в каком они были принесены туда водой.

.Если поток, принесший глинистые частицы в застойный водоем, не содержал в растворенном виде магниевых и кальциевых солей, если, следовательно, вода его обладала ничтожной жесткостью, то глинистые частицы не подвергались изменениям и во время переноса их водным потоком с места их образования при выветривании первозданных пород до застойного водоема. Это обстоятельство позволит по составу и свойствам глинистых осадочных пород из застойных водоемов судить об их материнском веществе, так как химически удастся установить, подвергалась ли порода каким-либо изменениям во время переноса ее водным потоком; здесь открываются новые возможности для приложения химических методов изучения истории образования осадочных горных пород.

Для выяснения вопроса, какова должна быть концентрация поваренной соли в воде, чтобы глинистая порода потеряла способность отдавать в раствор алюминий, было изучено отношение аргиллита, отложившегося в пресной застойной воде, к растворам хлористого натрия различных концентраций. Для опытов была взята порода из скв. К-26/1. глуб. 43,0—45,5 м из района Нижней Сыр-Яги. Порода содержала пресноводную *Raiaemutella Edmondiana* и при пермутировании раствором хлористого бария дала следующие результаты: 100 г породы поглотили 0,7607 г BaO (9,9 м-экв.), что соответствует 0,277 г CaO, и отдали в раствор 0,105 г CaO (3,8 м-экв.). $E_{Na} : E_{Ca} = 1,6$.

Результаты, полученные при пермутировании растворами хлористого натрия, приведены в табл. 55.

Таблица 55

В 100 мл NaCl в г	Продолжи- тельность реакции в днях	Перешло в раствор					$\frac{E_{Ca}}{E_{Mg}}$
		Al ₂ O ₃ в г	CaO в г	E _{Ca}	MgO в г	E _{Mg}	
3,00	2	0,088	0,108	3,88	0,065	3,2	1,2
2,25	2	0,064	0,108	3,88	0,065	3,2	1,2
1,875	2	0,060	0,100	3,6	0,057	2,8	1,3
1,50	2	0,046	0,097	3,5	0,064	3,2	1,1
1,50	2	0,068	0,102	3,6	0,055	2,8	1,3
1,125	2	0,060	0,066	2,4	0,046	2,3	1,04
0,75	2	0,056	0,057	2,04	0,045	2,25	0,9
0,75	6	0,051	0,074	2,6	0,041	2,1	1,2
0,75	10	0,051	0,076	2,7	0,047	2,3	1,17
0,375	2	0,042	0,032	1,14	0,027	1,35	0,84
0,375	6	Замети. колич.	0,042	1,50	0,022	1,1	1,3
0,375	10	0,0,6	0,046	1,50	0,022	1,1	1,3
0,250	10	0,030	Потерян		0,14	0,7	—

Пермутирование растворами сульфата кальция различных концентраций также показало, что породы, отлагавшиеся в застойных водах, выделяют в раствор гипса даже слабых концентраций алюминий, как это видно из табл. 56. Надо принять во внимание, что в лабораторных условиях реакция пермутирования продолжалась очень недолго, в естественных же условиях вода с ничтожной жесткостью при переносе успевает превратить глинистые частицы в совершенно неспособные отдавать алюминий в раствор гипса или поваренной соли.

Числа табл. 55 показывают, что даже сильно опресненная морская вода способна в течение промежутка времени, измеряемого месяцами и тем

Таблица 56

В 100 мл CaO, в г	Поглощено из раствора		Перешло в раствор		
	CaO в г	ЕСа	MgO в г	EMg	Al ₂ O ₃ в г
0,1020	0,163	5,8	0,045	2,25	0,038
0,0765	0,158	5,6	0,042	2,10	0,036
0,0637	0,152	5,4	0,035	1,75	0,042
0,0510	0,139	4,9	0,031	1,55	0,042
0,0128	0,082	2,9	0,014	0,70	0,012

более годами, заставить глинистую породу отдать в раствор весь пермутируемый алюминий и превратиться в такую, которая при дальнейших пермутированиях будет отдавать в раствор только кальций, магний и щелочные металлы. Этот вывод подтверждается результатами исследования слегка углистого аргиллита, отложившегося в сильно опресненном участке моря, из горизонта Oh воркутской угленосной толщи из скв. 236 глуб. 223,1—223,9 м; палеонтолог обнаружил в аргиллите *Lingula orientalis* и *Dentalium* sp. При пермутировании породы раствором хлористого бария получены следующие результаты: 100 г породы поглотили из раствора 0,9525 г BaO (12,4 м-экв.) и отдали в раствор 0,096 г CaO (3,4 м-экв.) и 0,038 г MgO (1,9 м-экв.). $ENa : ECa = 2,7$; $ECa : EMg = 1,8$.

Пермутирование той же породы 3%-ным раствором поваренной соли дало такие результаты: 100 г породы отдали в раствор 0,102 г CaO (3,6 м-экв.) и 0,038 г MgO (1,9 м-экв.); Al₂O₃ — никаких следов. Опыт был повторен с тремя растворами различных концентраций (от 1,0 до 2,0%) хлористого натрия; ни в одном из них окиси алюминия не удалось обнаружить даже в ничтожных количествах.

Приведенные результаты исследования глинистых пород, отлагавшихся в пресных застойных водоемах, показывают вполне убедительно, что для таких осадочных пород в сущности мы не имеем расхождений между результатами химического исследования и наблюдениями геологов; в тех же немногих случаях, когда мы имеем кажущееся расхождение, химическое исследование позволяет более детально прочесть историю осадочной породы, сами же расхождения находят вполне рациональное объяснение. Ничтожный процент пока еще непонятных расхождений не может служить основанием для отказа от многообещающего метода, способного к дальнейшему развитию, что и будет сейчас показано.

Рассматривая данные табл. 43, мы замечаем, что в некоторых случаях величина отношения $ENa : ECa$ достигает максимума — 11 или же приближается к нему (10 с дробью); вместе с этим литологический характер таких пород и найденная в них фауна заставляют признать их типичными морскими образованиями. В отдельных случаях величины для указанного отношения колеблются в довольно широких пределах и всегда меньше 11. Если действительно в этих последних породах содержание пермутируемых кальция и натрия является результатом взаимодействия с растворами солей различных, но вполне определенных концентраций, то мы должны ожидать, что эти породы не будут находиться в равновесии с раствором солей, концентрации которых отвечают тем, какие были свойственны воде пермского моря; и только те породы, у которых отношение $ENa : ECa$ достигает 11, должны

находиться в равновесии с таким раствором; в свою очередь, морские породы с высоким коэффициентом должны реагировать с раствором солей более низкой концентрации.

Таким образом, уже сейчас полученные при химическом исследовании осадочных пород результаты позволяют поставить на разрешение вопрос о соляном составе воды пермского моря. Детальное разрешение этого вопроса исключалось отсутствием необходимых приборов и реактивов, но принципиальная возможность точного его решения была доказана прямыми опытами, результаты которых собраны в табл. 57.

Для этих опытов готовили раствор поваренной соли, в который приливали определенный объем насыщенного раствора гипса; концентрация гипса в конечном растворе устанавливалась весовым путем и выражалась в граммах окиси кальция на 100 мл раствора. Навеску измельченной породы (проходит без остатка через сито с отверстиями в 1 мм) обливали определенным объемом раствора и смесь взбалтывали по нескольку раз в день в течение месяца. По истечении этого срока из раствора были отпипетированы 50 мл и проанализированы на содержание окиси кальция. Через две недели из раствора была взята новая проба в 50 мл и проанализирована; до этого взбалтывание смеси производилось ежедневно по нескольку раз. Анализы показали, что во всех случаях равновесие устанавливалось в течение месяца.

Из полученных результатов анализа раствора и тех чисел, которые были раньше найдены при определении отношения $ENa : ECa$ (табл. 43), вычислялось содержание в породе окиси кальция, способной обмениваться на натрий, и соответственно новое отношение $ENa : ECa$.

Первые два опыта были произведены с аргиллитом из скв. К-138 глуб. 388,81 м и с отношением $ENa : ECa$, равным 11,3, т. е. с типичной морской осадочной породой. В первом опыте содержание окиси кальция в породе упало до нуля, а во втором повысилось до 0,13; соответственно отношение $ENa : ECa$ повысилось в первом случае и снизилось во втором. В первом опыте мы имеем высокое содержание поваренной соли и относительно низкое содержание гипса (0,0452 г СаО в 100 мл), а во втором опыте — пониженное содержание поваренной соли (2%) и довольно высокое содержание гипса. Результаты опытов показывают, что взятая порода должна находиться в равновесии с раствором, содержащим в 100 мл 3 г поваренной соли и такое количество окиси кальция, которое лежит между 0,0452 и 0,0780 г.

Опыты 3 и 4 были произведены с алевроитовым аргиллитом из скв. К-137 глуб. 312,16—314,30 м; для этой породы было найдено отношение $ENa : ECa = 4,7$. Это отношение показывает, что порода отложилась в опресненном участке моря; разбавление могло быть произведено мягкой водой, что привело бы к понижению концентрации всех солей в морской воде; соответственно и были подобраны условия опыта 4 с низким содержанием поваренной соли (1,5%) и гипса (0,050 г. СаО в 100 мл). С другой стороны, морская вода могла быть слегка разбавлена пресной водой высокой жесткости, что мало изменило бы концентрацию поваренной соли, но значительно повысило бы содержание в морской воде солей кальция; соответственно этому были подобраны условия опыта 3. Как видно из данных табл. 57, в опыте 3 натрий породы в значительной мере был замещен на кальций, и отношение $ENa : ECa$ снизилось до 0,3; в опыте 4 вся система была близка к равновесию, и отношение $ENa : ECa$ снизилось с 4,7 до 2,5.

В таких же условиях были поставлены два опыта с глинистым алевролитом из скв. К-193, гор. На, глуб. 147,55—147,80 м; для этой породы

Таблица 57

№ опыта	Порода	Скважина	Горизонт или слой	Глубина залегания в м	Навеска породы в г	Содержание в 100 мл раствора до реакции		Объем раствора в мл	Содержание в 100 мл раствора CaO после реакции в г	Изменение содержания CaO в 100 мл раствора	В 100 г породы пермут. окиси кальция, в г		$\frac{ENa}{ESa}$ до реакции	$\frac{ENa}{ESa}$ после реакции
						NaCl в г	CaO в г				до реакции	после реакции		
1	Аргиллит	К-138	96	283,81	60	3,0	0,0452	300	0,0504	+0,0052	0,024	0,000	11,3	∞
2	"	"	96	—	60	2,0	0,0780	300	0,0658	-0,0212	0,024	0,130	11,3	1,4
3	Алевритовый аргиллит	К-137	—	312,16—314,30	80	3,0	0,066	400	0,0440	-0,022	0,060	0,170	4,7	0,3
4	То же	"	—	312,16—314,30	80	1,5	0,0508	400	0,0452	-0,0056	0,060	0,088	4,7	2,5
5	Алевролит	К-193	Гор. Na	147,55—147,80	80	3,0	0,066	400	0,0448	-0,0212	0,082	0,188	3,0	0,2
6	"	"	То же	147,55—147,80	80	1,5	0,0508	400	0,0468	-0,0040	0,082	0,102	3,0	2,1
7	"	К-238	—	190,57—191,80	60	3,0	0,052	300	0,0668	+0,0148	0,120	0,046	1,7	7,7
8	Песчаник	К-191	Гор. Ма	96,30—97,30	60	3,0	0,052	300	0,0628	+0,0102	0,084	0,030	1,4	7,2
9	Алевролит	К-146	—	508,2—511,0	60	3,0	0,052	300	0,0520	0	0,028	0,028	10,5	10,5
10	Аргиллит	К-158	—	457,48—457,94	60	3,0	0,052	300	0,0520	0	0,030	0,030	10,6	10,6

отношение $ENa : ECa$ было найдено равным 3,0. В опыте 5 протекало замещение натрия породы на кальций, в связи с чем отношение $ENa : ECa$ снизилось до 0,2. В опыте 6 та же реакция протекала в меньшей степени, что вызвало снижение указанного отношения лишь до 2,1. Таким образом, результаты опытов 3 и 5, а также опытов 4 и 6 находятся в полном согласии между собою и показывают, что концентрация в воде солей кальция играет гораздо большую роль, чем концентрация поваренной соли.

Это заключение нашло подтверждение в опытах 7 и 8 с алевролитом из скв. К-238 глуб. 190,57—191,80 м с отношением $ENa : ECa = 1,7$ и песчаником из скв. К-191, гор. На, глуб. 96,30—97,30 м с отношением $ENa : ECa = 1,4$. В этих опытах реакция шла в сторону замещения кальция породы на натрий раствора, в связи с чем отношение $ENa : ECa$ в обоих случаях сильно повысилось и породы из пресноводных превратились в морские. Такой результат позволял сделать вывод, что концентрация солей в седьмом и восьмом опытах была близка к таковой воды пермского моря.

Результаты опытов 9 и 10 вполне подтвердили этот вывод; две породы с высоким отношением $ENa : ECa$ (10,5) находились в равновесии с раствором, содержащим 3 г поваренной соли и 0,0520 г окиси кальция в 100 мл; это равновесие не нарушилось в течение 45 дней; в течение следующих 20 дней оно также не нарушалось. Таким образом, метод изучения реакции обмена пермутитового характера осадочных пород позволяет решать вопрос о концентрации солей в морях прежних геологических периодов. Интересно отметить, что концентрация поваренной соли в пермском море очень близка к таковой Атлантического океана, содержание же кальциевых солей несколько ниже.

Само собой понятно, что эти опыты предварительного характера не позволяют говорить о концентрации солей в пермском море; остается неизвестной концентрация солей магния, а между тем в ряде опытов было установлено, что осадочные породы содержат магний, способный пермутироваться на барий, т. е. что в воде пермского моря были соли магния. Но эти опыты позволяют ожидать, что при широком и надлежащем образом поставленном исследовании морских осадочных пород всех геологических периодов можно определить концентрации солей в морях различных периодов, иными словами, мы сможем таким путем проследить историю мирового океана.

Наконец, эти опыты и в особенности совпадения величин для конечных коэффициентов в опытах третьем и пятом (0,3 и 0,2), четвертом и шестом (2,5 и 2,1), седьмом и восьмом (7,7 и 7,2) для разных пород дают еще одно и притом неопровержимое доказательство, что глинистые осадочные породы в полной мере сохранили до наших дней отпечаток тех условий, в которых они отложились, и что химическое исследование таких пород дает нам возможность прочесть эти отпечатки во всех деталях. Это обстоятельство позволяет нам приступить к разгадке и тех условий, в которых отлагались пестроцветные породы, пользуясь их способностью к тем или иным химическим реакциям. Этому вопросу посвящена следующая глава.

Глава V

ПЕСТРОЦВЕТНЫЕ ПОРОДЫ

Пестроцветные породы неоднократно служили предметом исследования геологов и тем не менее вопрос об условиях их образования во многих случаях остается открытым; как было указано в первой главе, одни исследователи относят их к дельтовым образованиям, другие же считают их отложениями эолового происхождения; но и те, и другие свои выводы сопровождают различными оговорками, допускающими возможность иных взглядов на происхождение этих загадочных пород. Это и понятно; рассматриваемые породы довольно часто являются немymi, не содержащими ископаемой фауны, а следовательно, лишены основного признака, позволяющего палеонтологу достаточно точно определять условия образования осадочных пород.

В качестве примера пестроцветных глин, происхождение которых не вызывает сомнений у палеонтологов благодаря присутствию в них богатой фауны, можно привести пестроцветную свиту, залегающую на восточном склоне Тимана в верхнедевонских отложениях; слагающие свиту глины окрашены в красный цвет различных оттенков, зеленый и даже синевато-серый; они заключают богатую фауну — *Spirifer*, *Productus*, *Schischoidus* и др., а потому морское происхождение их не подлежит сомнению. На том же восточном склоне Тимана на морских отложениях казанского яруса лежит пестроцветная толща татарского яруса с пресноводной фауной; относительно условий образования этой толщи также не может быть спора.

На Печоре в том месте, где ее пересекает железная дорога, в верхнепермских отложениях на границе с триасом (татарский ярус) залегают толща пестроцветных пород с речно-озерной пресноводной фауной и остатками пресноводных рыб, амфибий и наземных рептилий с флорой аридного типа. В данном случае пестроцветные породы должны быть отнесены к образованиям континентального характера, но условия их отложения остаются неясными. Также в Печорском крае (Кырта-Иоль) среди верхнепермских отложений встречены пестроцветные породы, не содержащие остатков фауны (немые); в этих случаях вопрос об условиях их образования остается совершенно открытым¹.

Применить новый химический метод к исследованию этих пород представляло, естественно, большой интерес. Благодаря любезности Центральной научно-исследовательской лаборатории Ухтинского нефтяного месторождения автор располагал рядом образцов пестроцветных пород пермского возраста и мог приступить к их исследованию; к сожалению, образцы пришлось взять из коллекции, и некоторые из них были в столь

¹ Этими сведениями о пестроцветных породах я обязан В. В. Богачеву, интереснейшие беседы с которым на нарах лагерного барака буду хранить в памяти до конца жизни с чувством глубокого уважения и признательности.

малом количестве, что исследование надо было ограничить одним опытом пермутирования раствором хлористого бария.

Полученные при исследовании этих пород результаты могут быть приняты только после более детального рассмотрения данных, собранных при изучении глинистых пород, слагающих воркутскую угленосную толщу.

Мощные пласты пород могут быть отложены в водном бассейне или на континенте только в том случае, если в данном районе действует постоянная сила, переносящая кластический материал из одного места, где он образуется, в другое, где он отлагается; этой силой может быть река, лишь мало и медленно (в течение тысячелетий) меняющая направление своего водного потока, либо преобладающие в данной местности воздушные течения. Естественно, река может доставлять в водный бассейн, куда она впадает, кластический материал лишь из одного источника, а именно, из того места, где происходит физическое и химическое разрушение изверженной или более древней осадочной породы. Это обстоятельство должно обусловить большую однородность приносимого рекой материала.

Если река представляет быстро текущий горный поток, проходящий относительно короткое расстояние до впадения в соленоводный бассейн, принимающий кластический материал, то она будет доставлять главным образом первые продукты разрушения кристаллических пород, слагающих горный массив, причем зерна алевритовой и пелитовой размерности будут составлять небольшой процент приносимого материала. Первые продукты выветривания полевых шпатов, обуславливающие обменную способность алевролитов и аргиллитов, не претерпят существенных изменений во время короткого переноса их мягкой водой дождей и тающих снегов.

Если же река текла спокойно по равнине, то она приносила в водоем главным образом продукты механического разрушения более древних осадочных пород, слагавших берега реки от ее верховьев до впадения в водоем, принимавший ее воды и приносимый ими взмученный терригенный материал. В этом случае в водоем попадали глинистые частицы, претерпевшие одно, а может быть и большее число переотложений, а вместе с этим одно или несколько пермутирований. Само собой понятно, что в этом случае величина общей обменной способности E_{Ba} заметно снизилась вследствие повторной пермутации при первом и втором отложении. Это обстоятельство позволяет отличать глинистые осадки, принесенные горными потоками, от осадков, доставленных рекой, спокойно протекавшей по равнине. Конечно, принесенный в водный бассейн кластический материал подвергался сортировке по величине зерна и удельному весу и отлагался в разных местах водного бассейна; но глинистые частицы (алевритовые и пелитовые), которые сложились в конце концов породы, нас непосредственно интересующие, уже подвергались слишком дробной сортировке и потому должны представлять относительно однородную массу как в физическом, так и в химическом отношениях, если, конечно, они отлагались в сходных условиях; известные колебания в степени солёности воды бассейна, в котором происходило накопление материала, несомненно оказывали свое влияние на соотношение между пермутуруемыми натрием и кальцием, входящими в состав породы (коэффициент солёности $E_{Na} : E_{Ca}$), но общая обменная ее способность E_{Ba} должна была сохранять свою величину с понятными небольшими колебаниями в ту и другую сторону.

То же самое *mutatis mutandis* относится и к накоплениям осадков эолового происхождения; и эти осадки должны сохранять величину общей обменной способности, но в отличие от морских и пресноводных осадочных пород в эоловых образованиях, отложившихся на континенте, коэффициент $E_{Na} : E_{Ca}$ не должен показывать больших колебаний. Кроме того,

континентальные образования, не подвергавшиеся пермутированию, должны обладать высокой способностью к обменным реакциям ($E_{Ba} = 20-25$) и в растворах поваренной соли выделять алюминий.

Указанную однородность мы должны наблюдать в глинистых породах как в направлении, перпендикулярном к поверхности напластования, так и по простиранию пласта. Этот вывод, сам по себе не вызывающий сомнений, находит ряд подтверждений в результатах химического исследования осадочных пород воркутской угленосной толщи. Горизонт Na, начинающийся на северо-востоке воркутской мульды мелкозернистыми песчаниками (скв. К-139), скоро переходит в алевролиты и аргиллиты в направлении на юго-запад (скв. К-140, К-157, К-191, К-193). Найденные для пород этого горизонта величины общей обменной способности, выраженной в граммах поглощенной окиси бария и в миллиэквивалентах (E_{Ba}), сопоставлены в табл. 58. Из данных табл. 58 следует, что обменная способ-

Таблица 58

Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы поглотили из раствора $BaCl_2$ окиси бария		Отклонения от средней величины 12,4 в %
		г	E_{Ba}	
К-440	301,0 — 301,6	0,9980	13,0	+ 4,8
К-146	603,6 — 605,4	1,1370	14,8	+20,0
К-140	581,27— 581,52	1,0965	14,3	+15,2
К-157	479,01—484,42	0,9180	11,9	— 4,0
К-158	543,74—544,21	1,0437	13,6	+ 9,6
К-159	428,8	0,7460	9,7	—21,0
К-191	314,0—315,41	0,8165	10,6	—14,4
К-193	147,55—147,60	0,8850	11,5	— 7,2

ность слагающих горизонт Na аргиллитов и алевролитов по простиранию меняется мало и отклоняется от средней величины — 0,9511 г BaO , или 12,4 м-экв. (E_{Ba}), в сторону увеличения на 20% и в сторону уменьшения максимум на 21% (один случай); мы должны, таким образом, признать величину общей обменной способности глинистых пород горизонта Na устойчивой по простиранию.

Такого же порядка однородность наблюдается для глинистых пород и в направлениях, перпендикулярных к поверхности напластования, как это можно видеть из данных табл. 44. Максимальные отклонения от средней величины ($E_{Ba} = 9,8$) для обменной способности породы, образующей тридцатиметровую кровлю мощного пласта, составляют в сторону увеличения 13,2% и в сторону уменьшения — 15,3%; при этом в 23 случаях из 27 величины эти показывают поразительное постоянство с максимальным отклонением от средней величины в сторону увеличения в 11% и в сторону уменьшения 8,1%. В этом примере мы видим постоянство обменной способности породы одного пласта кровли угольного пласта Мощный. Но такое же явление наблюдается и для глинистых пород из разных пластов, слагающих воркутскую угленосную толщу, если взятые для исследования породы были захвачены одной и той же буровой скважиной, иными словами, если эти породы отлагались в разное время, но в одной и той же точке бассейна. Скважиной К-17/1 пройдены восемь пластов глинистых пород, результаты исследования которых приведены в табл. 43 и вновь сопоставлены в табл. 59.

Цифры табл. 59 показывают, что кластический материал, принесенный в то место Воркутского каменноугольного месторождения, которое захвачено скв. К-17/1,

Таблица 59

Скважина	Глубина залега- ния, в м	100 г породы поглотили из раствора BaCl ₂ окиси бария		Отклонение от средней величины 10,7. в %	$\frac{ENa}{Eca}$
		г	ЕВа		
К-17/1	88,6 — 90,5	0,8165	10,6	— 0,9	1,8
"	108,0 — 108,5	0,7315	9,5	— 11,2	1,6
"	153,3	0,7315	9,5	— 11,2	3,5
"	172,10	0,7835	10,2	— 4,6	2,3
"	258,8	0,8220	10,7	0,0	4,3
"	259,5	0,8455	11,0	+ 2,7	2,9
"	309,74 — 312,50	0,9130	12,3	+ 14,9	1,4
"	342,3 — 342,5	0,9000	11,7	+ 9,3	2,9

имел один источник, переносился в одинаковых условиях, отсортировался одинаковым образом, но отлагался в разных условиях — то в сильно опресненном (почти пресноводном) участке бассейна, то в слабо опресненном, как об этом говорят величины для коэффициента $ENa : ECa$ и фаунистические признаки (ср. табл. 43).

Исключительный интерес представляют в этом отношении результаты исследования аргиллитов из скв. К-243; соответствующий цифровой материал сопоставлен в табл. 60.

Таблица 60

Скважина	Глубина залега- ния, в м	100 г породы поглотили из раствора BaCl ₂ окиси бария		Отклонения от средней величины 12,2 в %	$\frac{ENa}{Eca}$
		в г	ЕВа		
К-243	312,1	0,9000	11,6	— 4,9	4,9
"	312,25	0,8795	11,4	— 9,8	3,7
"	312,50	0,9532	12,4	+ 1,6	4,2
"	312,70	1,0235	13,3	+ 9,0	3,7
"	313,0	0,9775	12,7	+ 4,1	4,2
"	313,2	0,8995	11,7	— 4,1	3,2

Аргиллиты эти отлагались в застойном бассейне с мягкой водой и, следовательно, не подвергались пермутированию; они имеют одинаковую величину обменной способности (колебания, кроме двух случаев, немного выходят за пределы ошибок опыта) и одинаковые коэффициенты солёности, что указывает вполне определённо на один и тот же источник кластического материала, одинаковые условия переноса и одинаковые условия отложения.

Принимая во внимание все вышеизложенное, мы можем перейти к рассмотрению результатов исследования пестроцветных глин, присланных центральной лабораторией Ухтинского нефтяного месторождения; все эти породы геологи Ухты относят к пресноводно-континентальным отложениям. Полученные при исследовании числовые данные для этих пород приведены в табл. 51 и снова сопоставлены в табл. 61.

Все эти породы при реакции с раствором поваренной соли или раствором поваренной соли и сульфата кальция отдавали в раствор алюминий, что, как мы видели, является достаточно убедительным доказательством, что эти породы никогда не приходили в соприкосновение ни с пресной жесткой водой, ни тем более с морской водой; они могли отложиться только в застойной, не содержащей солей кальция воде. Если мы перейдем

Таблица 61

Местонахождение, скв. 3 и фауна	Глубина залегания	100 г породы поглоти- ли из раствора BaCl ₂ окиси бария		$\frac{E_{Na}}{E_{Ca}}$	Стратиграфи- ческое поло- жение	Характеристика породы
		г	EBa			
Печорский район, Кырта-Июль	72,2	1,8647	24,3	1,9	Артинский ярус	Глина буровато-се- рая песчанистая, слюдистая
То же	103,4	1,3400	17,4	2,5	То же	Глина светло-зеле- ная
" "	106,2	1,8070	23,5	6,3	"	Глина темно-ко- ричневая слюди- стая
" "	190,1—190,9	1,9710	25,7	3,9	"	Глина светло-се- рая песчанистая, слюдистая, с включениями пирита
" "	184,9—185,1	1,4720	19,2	4,3	"	Глина темно-ко- ричневая слюди- стая, песчанистая
Печорский район, Югид <i>Anthraconauta aff.</i> <i>pseudophil. Fed.*</i>	96,5—104,5	1,0070	13,1	4,2	Переходная свита P ₂ ¹	Глина темно-зеле- ная сланцеватая, песчанистая, с фауной (пресно- водной)
Вымский район, Синдор Казанский ярус	88,5—104,4	1,3930	18,1	3,2	Казанский ярус	Глина бурая песча- нистая, слюди- стая
То же	244,4—247,0	1,5110	19,7	4,5	То же	Глина темно-серая песчанистая, слюдистая

* Фауна определена В. В. Погоревичем.

теперь к рассмотрению величины их общей обменной способности, то увидим, что, за исключением одного случая (Югид — переходная свита P₂¹), она очень большая, иногда в два раза превышающая те числа, какие были найдены для глинистых пород, слагающих воркутскую угленосную толщу. В двух случаях для артинского яруса (Кырта-Июль) и в одном случае для казанского яруса (Синдор) эти величины несколько ниже, но все же значительно выше обычных. В этих породах нет фауны, и потому геологи отнесли их к континентальным образованиям. В глинистой породе из Югид (переходная свита P₂¹) величина обменной способности выражается цифрой 1,0070, близко стоящей к найденным раньше цифрам этой способности для пород Воркуты (больше двухсот). Как раз в этой породе найдена фауна — пресноводная *Anthraconauta aff. pseudophilipsi*, что ставит вне всякого сомнения водное происхождение этой породы и в то же время позволяет согласиться с мнением геологов Ухты относительно континентального образования других пород с одним лишь добавлением, что эти породы не приходили в соприкосновение с водой,

иными словами, что эти породы должны быть отнесены к эоловым образованиям.

Возникает вопрос, чем же объяснить столь высокие числа для общей обменной способности этих глинистых пород. Первое объяснение было дано на стр. 139, а именно: эти породы не подвергались никогда пермутитованию даже водородным ионом, т. е. никогда не приходили в соприкосновение с водой, что несомненно вызвало бы некоторое понижение этой способности; но это не единственное возможное объяснение. В отличие от пород, образовавшихся из кластического материала, который был принесен в водоем рекой, эоловые породы могли находиться гораздо дольше в соприкосновении с воздухом, и, следовательно, составлявший их кластический материал гораздо дольше подвергался выветриванию, что вызвало образование новых количеств продуктов разрушения полевых шпатов со свойствами цеолитоидов.

Это объяснение необходимо рассматривать как предварительное, окончательное же толкование полученных результатов можно будет дать только после детального изучения 1) отношения этих пород к растворам разных солей и разных концентраций с целью установления их реакционной способности, 2) влияния выветривания и нагревания на реакционную способность глинистых пород и 3) процесса выветривания кристаллических пород и влияния различных факторов на коллоидо-химический характер образующихся при этом глин. Почему в этом случае необходимо соблюдать известную осторожность, будет видно из дальнейшего изложения результатов исследования глинистых пород.

С этой точкой зрения находится в согласии тот факт, что эти породы показывают значительно меньшую минеральную окисляемость (1,32, 1,82 и 2,00 мл 0,1 н. раствора перманганата на 1 г породы) по сравнению с той же окисляемостью воркутских глинистых пород (6,8 и даже 10 мл такого же раствора перманганата на 1 г породы).

С этой же точкой зрения находится в согласии и факт больших колебаний в величине общей обменной способности для рассматриваемых пород — от 1,3400 ($E_{Ba} = 17,4$) до 1,9710 ($E_{Ba} = 25,7$); эоловые образования гораздо хуже отсортированы, чем водные, так как сила ветра подвержена большим и более частым колебанием, чем течение реки; кроме того, наиболее совершенная сортировка происходит во время осаждения частиц в водном бассейне; эоловые образования были лишены этой сортировки. С этой точкой зрения, однако, находится в противоречии указание на присутствие пирита в породе артинского яруса (Кырта-Июль) с глубины 190,1—190,9 м; пирит мог образоваться только в том случае, если бы порода отлагалась в условиях восстановительной среды; я, однако, не мог обнаружить пирита в этой породе даже с помощью лупы. К совершенно иному заключению приводит рассмотрение результатов химического исследования двух образцов пестроцветных глин артинского яруса свиты P_2^2 из Печорского района Югид (скв. 16); соответствующие цифры приведены в табл. 62.

Здесь прежде всего бросается в глаза нормальная величина для общей обменной способности у породы с глубины 150,9—156,85 м и ненормально малая величина для той же способности у породы с глубины 94,0—107,0 м. Это говорит о том, что первая порода отлагалась в пресноводном бассейне с мягкой водой; об этом же говорят низкий коэффициент $E_{Na} : E_{Ca}$ (2,2) и способность породы отдавать в раствор поваренной соли алюминий. Лежащая стратиграфически выше этой породы глина совершенно не содержит натрия, способного обмениваться на барий при действии раствора хлористого бария; в ней заключается исключительно кальций, способный к реакциям обмена пермутитового характера. Это могло произойти только в том случае, если порода долго омывалась

Местонахождение скважины	Скважина	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100 г породы поглотили из раствора ВаС ₂ окиси бррия		ENa ЕСа	100 г породы отдали в раствор NaCl окиси алюминия в г	Характеристика породы
			г	ЕСа	г	ЕВа			
Печорский район, Югид	16	94,0—107,0	0,130	4,6	0,3550	4,6	0,00	Не испытывалась	Глина бурая местами зеленоватая, песчанистая
Там же	16	150,9—156,85	0,120	4,2	1,0510	13,7	2,2	0,120	Глина красновато-бурая и зелено-серая, пятнистая

жесткой проточной водой; только при этом условии постоянного удаления появившихся в растворе вследствие пермутации солей натрия, калия и магния и столь же постоянного притока свежего раствора солей кальция реакция обмена могла дойти до конца.

Низкая величина общей обменной способности этой породы (0,3550) говорит о том, что порода эта подвергалась многократному пермутированию то соленой водой, то пресной жесткой. Все это вместе показывает, что порода отлагалась в дельте, причем в первое время после ее образования пресная вода сменялась соленой морской и наоборот, что вызывало смену одного пермутирования другим, в результате чего и снизилась величина общей обменной способности; впоследствии морская вода уже не доходила до этого места, и порода все время подвергалась воздействию пресной жесткой воды; как бы ни была низка жесткость этой воды, все равно должна была произойти полная замена натрия на кальций вследствие постоянного притока свежей воды и необычайно ярко выраженной пермутирующей способности солей кальция.

Лежащая стратиграфически ниже порода отложилась в то время, когда река несла мягкую воду и вливалась в пресноводный бассейн с мягкой же водой; вследствие этого порода не подвергалась пермутированию и сохранила 1) нормальную для таких образований величину общей обменной способности (1,0510 г, или 13,7 м-экв.) и 2) пермутируемый раствором хлористого натрия алюминий. К моменту смены в бассейне пресной воды на морскую, а в реке мягкой на жесткую эта порода была уже перекрыта мощными глинистыми отложениями, изолировавшими ее и от морской воды, и от жесткой речной.

Все изложенное в данной главе позволяет прийти к выводу, что пестроцветные глины являются или эоловыми образованиями, или же дельтовыми отложениями. Давний спор геологов об условиях образования краснойцветных (пестроцветных) глин получает, как будто бы, приемлемое для обеих сторон разрешение; здесь вводные слова «как будто бы» уместны более, чем где бы то ни было в другом месте. Не надо ни на минуту забывать, что приведенный материал слишком мал, чтобы можно было делать окончательный вывод, базируясь только на нем. Для последнего надо изучить стратиграфически лежащую выше породу по простиранию; и если эта порода в одном каком-нибудь направлении начнет повышаться

величину общей обменной способности ($ЕВа$) и в то же время обнаружит присутствие пермутируемого натрия, в связи с чем ее коэффициент $ENa:ESa$ начнет постепенно от нуля повышаться до чисел, характеризующих морскую воду, то тогда можно будет сделать окончательный вывод, что рассматриваемая пестроцветная глина отложилась в дельте реки, приносившей жесткую воду. Таким образом, изложенный в этой главе материал дает лишь право утверждать, что химический метод исследования осадочных пород позволит разрешить вопрос об условиях образования пестроцветных (красноцветных) толщ, если вести работу в том направлении, которое было намечено в первой главе, т. е. параллельно с детальным изучением химических свойств пестроцветных глин вести столь же детальное исследование современных дельтовых и эоловых образований.

Не одни пестроцветные породы составляют до сих пор предмет спора между геологами; есть еще ряд вопросов, окончательное разрешение которых должен принести обсуждаемый на страницах этой книги химический метод исследования осадочных горных пород. Из этих вопросов здесь наиболее уместно рассмотреть вопрос об условиях образования апшеронской продуктивной толщи, сложенной почти исключительно немymi песками, переслаивающимися с немymi же сравнительно маломощными глинистыми отложениями. Андрусов и Голубятников, нашедшие в отложениях этой толщи пресноводных моллюсков, относили ее к континентальным образованиям, хотя такой вывод мало говорит как об источнике кластического материала, сложившего эту толщу, так и об условиях его переноса и отложения. Вопрос об условиях отложения этой толщи и источниках кластического материала подробно рассмотрел в недавнее время В. П. Батурин¹. В своей красивой по замыслу и изящной по выполнению работе преждевременно почивший В. П. Батурин пришел к выводу, что продуктивная толща Апшеронского полуострова представляет дельтовое образование, сложенное из материала, принесенного Палеокурой, размывавшей Малый Кавказ, Палеоволгой, для которой источником кластического материала служила обширная Русская равнина (Русский щит), и притоком Палеоволги — Палеосамуром, доставлявшим обломочный материал с Кавказа. На первый взгляд неожиданное заключение В. П. Батурина, что обломочный материал для продуктивной толщи был доставлен Палеоволгой с Русской равнины, так далеко отстоящей от Апшеронского полуострова, а не с прилегающего Кавказа, оказывается достаточно прочно обоснованным минералогическим исследованием песков этой толщи. Это исследование показало, что тяжелая фракция минералов апшеронских песков состоит из дистена, ставролита и силлиманита (так называемая дистеновая ассоциация), каковых минералов не могли принести реки, размывавшие Кавказ. Сравнительно редко встречающаяся ассоциация пироксен — роговая обманка указывает на принос обломочного материала с Кавказа, что делал приток Палеоволги — Палеосамур. С этим основным выводом В. П. Батурина находится в полном согласии и тот факт, что пески апшеронской продуктивной толщи состоят на 70—90% из кварца, который точно так же мог быть получен при размыве Палеоволгой Русской равнины, но не был доставлен реками, размывавшими Кавказ.

Однако выдержанное логически от начала до конца построение В. П. Батурина своим конечным выводом становится в непримиримое противоречие с существующими представлениями о степени устойчивости различных минералов. К очень устойчивым минералам, способным выдер-

¹ «Палеогеография по терригенным компонентам». М., 1937.

живать переотложения, Дееке относит циркон, рутил и турмалин (В. П. Батури́н добавляет к ним гранат), источником которых являются более древние песчаные осадки. Метаморфические же минералы — дистен и ставролит (В. П. Батури́н прибавляет к ним силлиманит) — Дееке относит к менее устойчивым, не могущим переносить переотложения. Всецело принимая эти подразделения и характеристику Дееке, В. П. Батури́н в конце своего исследования пишет: «Только такая площадь, как Русская платформа, служившая с древнего палеозоя ареной разрушения и созидания осадков из архейских кристаллических пород, могла давать в течение многих тысяч лет отложения приблизительно одного минералогического состава; замечательная однородность тяжелой фракции, прослеженная, за небольшими исключениями, от подошвы до кровли продуктивной толщи, несомненно характеризует снос из области, где многократными¹ эрозионными циклами выработалась какая-то средняя минералогическая проба обломочных накоплений». Как же совместить неустойчивость характерных для песков продуктивной толщи минералов дистена, ставролита и силлиманита, их неспособность выдерживать переотложения с «ареной разрушения и созидания осадков» и «многократными эрозионными циклами»? Так как совместить их нельзя, то приходится сделать выбор: или признать построение В. П. Батури́на ошибочным, или же считать мнение Дееке, а вместе с ним и мнение В. П. Батури́на о степени устойчивости дистена, ставролита и силлиманита подлежащим пересмотру.

Автор монографии склоняется к последнему выводу по следующим соображениям. Построение В. П. Батури́на, обоснованное результатами минералогического анализа тяжелых фракций апшеронских песков, находит подтверждение также в результатах анализа легких фракций тех же песков и изучения современных дельтовых отложений Волги и Куры. Рассуждение В. П. Батури́на достаточно стройно и логически последовательно, чтобы ему можно было отдать предпочтение перед чисто качественной характеристикой минералов, степень устойчивости которых продолжает оставаться неясной. Однако окончательный выбор можно будет сделать лишь после дополнительного изучения условий отложения продуктивной толщи Апшеронского полуострова с помощью химического метода исследования осадочных пород. При своих исследованиях В. П. Батури́н сосредоточил свое внимание на песках и оставил в стороне глины по следующим соображениям: «Собственно говоря, горизонты глин заслуживают самостоятельного изучения наряду с песками, но, поскольку они не были затронуты специально, а в разрезе играют подчиненную роль, находясь в постоянном чередовании с песками, можно без большого ущерба не останавливаться на глинистых осадках самостоятельно». Вот эти-то глинистые осадки, не изученные В. П. Батури́ным, при химическом исследовании должны дать результаты, которые окончательно скажут, является ли продуктивная толща дельтовым образованием и была ли Русская платформа основным поставщиком обломочного материала для этого дельтового образования.

Однако, кроме глин, химическому исследованию могут подлежать и фракции 0,01—0,05 мм апшеронских песков. «Обращает на себя внимание,— пишет В. П. Батури́н.— минералогический состав фракции 0,01—0,05 мм. В песках верхнего отдела, особенно глинистых, среди зерен этих диаметров преобладают сильно разрушенные алюмосиликаты, главным образом полевые шпаты и, вероятно, обломки глинистых пород, представляя скопления серицита, каолинита и других вторичных минералов». Эти сильно разрушенные полевые шпаты и представляют ту смесь, которая является носителем способности к реакциям обмена всех глинистых образований.

¹ Разрядка моя. — Г. С.

Изучение способности к обменным реакциям, а также и других химических свойств глинистых отложений, продуктивной толщи должно дать вполне определенные указания относительно условий ее образования. И если эта толща действительно является дельтовым образованием, то мы найдем в ее глинистых отложениях величины общей обменной способности, изменяющиеся в широких пределах в одном направлении по простиранию и сохраняющие приблизительно одну и ту же величину в другом, нормальном к первому, направлении.

Если мы примем, что глинистые частицы отлагались главным образом в области авандельты и редко попадали в дельту, то по линии, граничащей с дельтой, мы встретим глины с наименьшей величиной общей обменной способности $ЕВа$; эта линия должна идти дугообразно и окаймлять песчаную дельту. По мере удаления от этой линии величины для $ЕВа$ будут расти и, наконец, за пределами авандельты или в самом конце ее достигнут максимума. Линии, соединяющие места с одинаковыми значениями для $ЕВа$, будут иметь дугообразный характер и пойдут параллельно первой. Иного расположения этих точек и быть не может; в области дельты принесенные осадки всегда соприкасались с пресной водой, которая их доставила к месту отложения, не подвергались, следовательно, пермутации и потому не меняли в сторону уменьшения свою общую обменную способность. По линиям же, лежащим близко к границе между дельтой и авандельтой, глинистые отложения попеременно соприкасались то с пресной, то с соленой морской водой и, следовательно, подвергались повторным пермутациям, что влекло за собой сильное снижение величины общей способности к реакциям обмена — $ЕВа$. При удалении от этой линии вглубь глинистые частицы должны были менее часто подвергаться пермутации, так как они все время находились в соприкосновении с морской, правда опресненной водой, и лишь в редких случаях попадали в пресную воду. Еще дальше по направлению к открытому морю отложенные глинистые частицы находились все время в воде с довольно постоянным солевым составом и потому не подвергались повторным пермутациям и в связи с этим не меняли в сторону уменьшения величину своей общей пермутационной способности. Эти изменения величины общей обменной способности ($ЕВа$) глинистых отложений в дельтах рек, впадающих в солеповодные бассейны, наглядно представлены на рис. 19, где можно также видеть ход изменения коэффициента солёности $ENa : ECa$ и общей обменной способности $ЕВа$ в различных участках дельты. Таким образом, химическое исследование дельтовых отложений позволит не только восстановить их прошлую историю, но и определить с достаточной точностью направление водного потока, степень жесткости его воды и границы соленой и пресной воды. Более или менее детальное исследование подстилающих продуктивную толщу глинистого конта и перекрывающих эту толщу глинистых акчагыльской трансгрессии доставит материал, который позволит более полно осветить вопрос об истории апшеронской продуктивной толщи.

Mutatis mutandis тот же метод и те же направления исследования могут быть и должны быть приложены к эстуарным образованиям; глинистые частицы последних должны подвергаться в настоящее время и несомненно подвергались в прежние геологические периоды многократным пермутациям благодаря частой смене вод пресных и соленых вследствие приливов и отливов. Поэтому надо ожидать, что глинистые отложения эстуарных образований на значительном протяжении совершенно не покажут способности обменивать свои металлы при реакциях с растворами солей; они будут вести себя в этих условиях так же, как отработанный глауконитовый песок, обменная способность которого была использована до конца в котельной для смягчения естественных вод.

Результаты всех вышеизложенных исследований, если они будут произведены, позволят установить, какие пестроцветные породы следует отнести к дельтовым образованиям и какие к эоловым; первые должны отличаться меняющимися по простиранию величинами для коэффициента солености ($ENa : ECa$) и общей обменной способности E_{Ba} , которые вместе с тем должны быть очень низки и в определенных местах приближаться

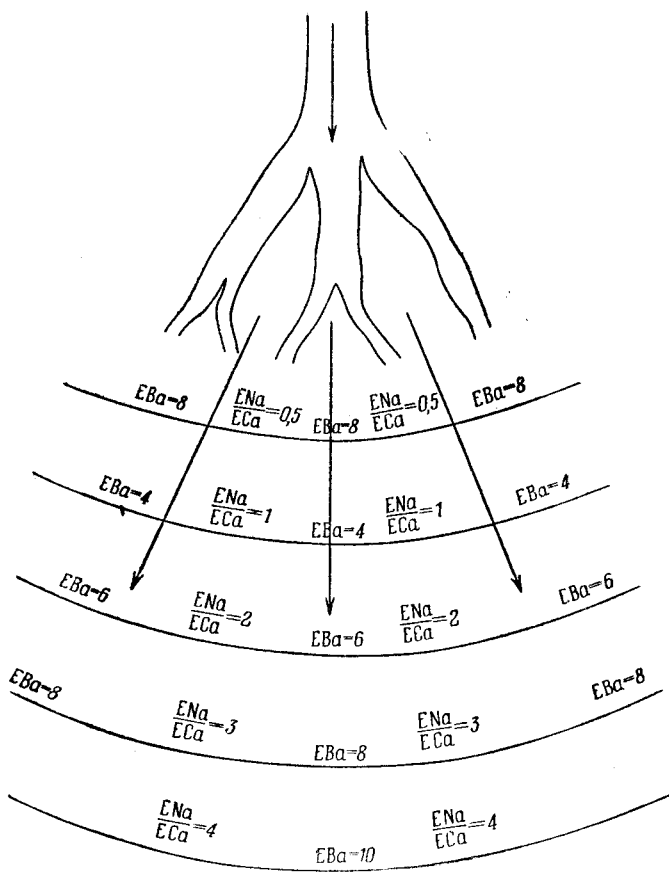


Рис. 19.

к нулю; вторые покажут сравнительно устойчивые величины $ENa : ECa$ и E_{Ba} , причем общая обменная способность таких глин должна быть очень велика и достигать 20—25 м-экв. на 100 г породы, так как эоловые образования не приходили в соприкосновение с водой и, следовательно, не подвергались даже водородному пермутированию. Такого характера исследования красноцветных толщ, дельтовых образований прежних времен и нынешних, а также лёссовых отложений должны сделать ненужными доводы, какие, например, приводит Л. Б. Лычков: «Если приходится в вопросе о причинах создания огромных песчаных территорий выбирать между пустыней и рекой, то ясно, что все преимущества находятся на стороне реки» (цитирую по В. П. Батурину). Химические исследования приведут к более определенным и достаточно твердым решениям.

Исследование апшеронской продуктивной толщи химическим методом явилось бы в то же время надежным оселком для испытания нового научного инструмента и в случае успеха, в чем нельзя сомневаться, позволило бы смело применять этот метод для решения целого ряда других геологи-

ческих вопросов. Из таких вопросов здесь следует указать на давно поставленную на разрешение и до сих пор не решенную задачу о триасовых отложениях Великобритании и части Европы. В. П. Батурич по этому вопросу говорит следующее: «Почти всеми принимается, что на протяжении триасового периода островам Великобритании (и части Европы) был свойственен пустынный режим. В пользу этого говорят как свежесть полевых шпатов, так и наличие таких минералов, как апатит и ставролит, из которых первый особенно легко разрушается во влажной среде» (стр. 110 и 111). И несколько далее: «Когда дело доходит до уточнения картины формирования триасовых отложений, то появляются большие разногласия: одни считают их собственно континентальными осадками, другие — осадками лагун, третьи — отложениями внутреннего бассейна» (стр. 111). Так долго длящиеся споры с несомненностью говорят о том, что геология еще не располагает надежным методом для решения таких вопросов.

Наконец, химический метод исследования осадочных пород может дать надежные основания для подразделения фаций на провинции. В. П. Батурич так определяет эти провинции: «Терригенно-минералогическими или простыми терригенно-минералогическими провинциями называются области седиментации (как современные, так и ископаемые), охарактеризованные одним комплексом легких и тяжелых минералов и связанные с одной питающей провинцией. Под сложной терригенно-минералогической провинцией мы разумеем области, получавшие свой материал из нескольких питающих провинций». Так как химические свойства глинистых пород можно установить гораздо легче и полнее, чем определить их минералогический состав, то химическая характеристика может также служить основанием для подразделения фаций на провинции. Не следует забывать, что химические свойства осадочных пород в конце концов являются функцией их минералогического состава; и в тех случаях, когда вследствие сильного разрушения минералов и общего коллоидного *habitus'a* породы минералогический анализ становится затруднительным, химическое исследование может дать достаточный материал для подразделения фаций на провинции.

Глава VI

**ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ МЕСТА
ЗАЛЕГАНИЯ НЕФТЕЙ**

Вопрос о первичных и вторичных местах залегания нефти претерпел сильную эволюцию на протяжении всего лишь двадцати последних лет. В начале двадцатых годов подавляющее большинство геологов принимало почти как строго установленный факт, что нефти встречаются в местах первичного залегания, так как не было найдено следов, которые нефть должна была оставить при своей миграции в места вторичного залегания. В то время было выставлено геологами даже положение, что во всех случаях, когда нет прямых доказательств, что нефть находится в месте вторичного залегания, следует считать рассматриваемое месторождение первичным¹.

Однако уже к концу двадцатых годов, когда принятое геологами положение, что нефти залегают в осадочных породах морского происхождения, было в сильной степени поколеблено новыми наблюдениями, начал укрепляться взгляд, что нефти нередко находятся в местах вторичного залегания. Укреплению этого взгляда много содействовало развитие учения о происхождении нефти, учения, утверждавшего, что нефти образовались из органического материала, скопившегося на дне морей, или отшнуровавшихся от моря лагун, в условиях, допускавших энергичную деятельность анаэробов.

В начале тридцатых годов можно уже было обсуждать вопрос о местах вторичного залегания нефти без риска быть обвиненным в полнейшем невежестве, а во второй половине тридцатых годов положение в этом вопросе настолько изменилось, что можно было уже выставить относительно мест залегания нефтей новый тезис, прямо противоположный тезису двадцатых годов, а именно: если нет прямых доказательств, что нефть находится в месте первичного залегания, следует считать, что она находится во вторичном. Причиной такого резкого поворота во взглядах геологов было накопление наблюдений, приводивших к убеждению, что нефтяные пласты промышленного значения залегают в осадочных породах пресноводного или же континентального происхождения. Если же принять во внимание, что к этому времени получило новое обоснование положение, что нефти образовались из растительного материала, скопившегося и затем превращавшегося в нефть в обстановке моря или морской лагуны, то резкий поворот во взглядах геологов станет совсем понятен.

В связи с этой переменной во взглядах геологов особую остроту приобрел вопрос о нефтепроизводящих породах; говоря иначе, начались поиски мест первичного залегания нефти. В этих поисках геологи сразу же попали на ложный путь, куда их завело неверное представление о нефтепроизводящих породах. Логически единственной нефтепроизводящей породой, способной дать такие колоссальные количества нефти, которые

¹ Höfer. Das Erdöl. 1922.

после частичной миграции в места вторичного залегания могли образовывать промышленные запасы, можно себе представить скопление растительного материала; запасы ископаемых углей говорят вполне убедительно, что природа умеет накапливать огромные количества растительного материала. Геологи, однако, начали искать нефтепроизводящие породы среди минеральных осадочных пород, содержащих лишь незначительные количества органического вещества и притом такого состава и характера, которые говорят об условиях, исключающих возможность образования нефти.

Естественно, вопрос запутался, и для его возвращения на правильный путь необходимо вновь пересмотреть современное состояние наших знаний о местах первичного и вторичного залегания нефтей, а также о нефтепроизводящих породах. Лишь после этого можно будет привлечь основные положения химии к решению интересующего нас вопроса.

В настоящее время большинство геологов принимает, что нефтяные пласты промышленного значения находятся в местах вторичного залегания. Свою точку зрения эти геологи обосновывают целым рядом наблюдений, о которых будет сказано ниже с исчерпывающей полнотой, но в то же время допускают, что в некоторых исключительных случаях нефти залегают в том же самом месте, в котором когда-то скопилось материнское вещество и затем подвергалось превращению в нефть. Естественно, что такая точка зрения должна была привести геологов к признанию существования в природе кроме пород, вмещающих нефти, еще и пород, в которых скопилось и подвергалось изменению материнское вещество нефтей; эти породы получили название нефтепроизводящих. Немногочисленные противники этой точки зрения, среди которых видное место занимает Калицкий, основывают свои возражения на наблюдениях в области нефтяных месторождений Ферганы. Калицкий также допускает, что и растительный материал, из которого образовалась нефть, представлял собой остатки растений (водоросль *Zostera*), живших в том же водоеме, где происходило потом образование нефти. Коротко говоря, Калицкий признает в чистом виде автохтонность происхождения нефти (образование *in situ*).

Калицкому были сделаны возражения Порфирьевым¹, работа которого не заслуживает рассмотрения, и И. М. Губкиным², который с полным основанием указывает, что нефть Апшеронского полуострова продуктивной толщи залегают часто в песках, возникших в континентальных условиях, исключающих возможность накопления и фоссилизации органического материала. В последнее время высказывается взгляд, что эти пески относятся к дельтовым образованиям; этот взгляд получил достаточно веское обоснование в исследованиях В. П. Батурина, который, как мы видели выше, пришел к выводу, что продуктивная толща Апшеронского полуострова представляет дельту Палеоволги; но и в этом случае скопления растительного материала и дальнейшее его превращение в нефть при условии доступа воздуха и обильного притока вод, насыщенных кислородом, представляется совершенно невозможным. И. М. Губкин говорит дальше, что его «замечание особенно применимо к грубозернистым конгломератовидным пескам «перерывов» нижнего отдела продуктивной толщи, а между тем как раз эти пески в Балаханском нефтяном месторождении и на Биби-Эйбате содержат громадные скопления нефти».

Приведенные основания для признания большинства промышленных нефтяных месторождений находящимися во вторичном залегании могут рассматриваться лишь как отдельные замечания, далеко не охватывающие всех наблюдений, собранных в этой области за последние годы. Есте-

¹ «Изв. АН СССР», 1939, № 3, стр. 84.

² «Учение о нефти», изд. 2.

ственно поэтому, что все эти отдельные замечания вызывают возражения, также базирующиеся на отдельных наблюдениях и поэтому не имеющие силы строгих научных доводов; в результате вопрос о первичном или вторичном месте залегания промышленных нефтяных месторождений остается нерешенным; вместе с тем остается неясным и вопрос о нефтепроизводящих породах.

В настоящее время все взгляды геологов можно свести к двум точкам зрения: 1) материнское вещество нефти скопилось в осадочной породе, в которой оно подвергалось изменению в нефть, а сама порода превратилась в сланец, который и надо считать нефтепроизводящей породой (подавляющее большинство геологов); 2) материнское вещество нефти, главную массу которого составляли растения, скопилось в водоеме, где было перекрыто водонепроницаемой осадочной породой; здесь оно и превратилось в нефть (Калицкий); вторая точка зрения не требует допущений о нефтепроизводящих породах и в то же время не исключает возможности миграции нефтей и нахождения их во вторичном залегании. Так как соляной состав нефтяных вод (см. ниже) дает убедительное доказательство накопления органического материала на дне моря или морской лагуны, где он подвергался дальнейшему изменению, и в то же время требует признания миграции нефтей из мест их образования, то вопрос о нефтепроизводящих породах заслуживает коренного пересмотра.

Рассматривая вопрос во всей полноте, мы приходим к выводу, что все нефтяные месторождения промышленного характера находятся в местах вторичного залегания, во всяком случае мы не знаем в настоящее время таких месторождений нефти, для которых была бы строго доказана первичность залегания. Ниже приводятся основания для такого вывода.

I. В месторождении Тролл в Среднем Тексасе (США) нефть залегает, по одним данным, в вулканическом туфе, который находится между непроницаемыми верхнемеловыми сланцами и мергелями свиты Taylor. Эти туфы, подобно пескам других нефтяных месторождений, являются здесь нефтемещающей породой. Само собой разумеется, что вулканический туф ни при каких обстоятельствах не мог служить нефтепроизводящей породой, в которой могло скопиться материнское вещество нефти. Следовательно, в вулканический туф нефть попала путем миграции из места своего первичного залегания, где скопился органический материал, превратившийся затем в нефть. По мнению других исследователей, нефть Тролла (Trall) заключена в змиевиках, прорвавших мергели свиты Тэйлор. И в этом случае змиевики являются местом вторичного залегания нефти, так как изверженные породы, к которым относятся змиевики, не могли служить местом отложения материнского вещества нефти.

II. В сравнительно бедном месторождении Локкарда (Lockhard), расположенном южнее Тролла, нефть залегает также в змиевиках, прорвавших нижнемеловые и верхнемеловые отложения. В это месторождение нефть также мигрировала из места своего образования и первичного залегания.

III. В долине Санта-Клара в Южной Калифорнии, к северу от Лос-Анжелоса, нефть заключена в косослоистых слюдистых кристаллических сланцах. Эта нефть имеет необычайно низкий удельный вес (0,740—0,780). Несомненно, кристаллические сланцы не могли служить местом скопления материнского вещества нефти: последняя пришла сюда из места своего образования, а может быть, проникла в эти сланцы из другого места своего залегания. Геологи (И. М. Губкин) полагают, что нефть попала в кристаллические сланцы из свиты Фернандо, называемой теперь Repeto и содержащей богатые запасы нефти. Свита Repeto является также местом вторичного залегания нефти.

IV. В Канаде (провинция Альберта) нефть встречена в небольших количествах в карманах кристаллических пород, где она не могла образоваться и куда, следовательно, она проникла из места своего первичного залегания.

В округе Бакурао на о. Куба в промышленных количествах нефть залегает в трещинах серпентина в местах его контакта с осадочными породами в условиях, сходных с теми, которые наблюдаются в нефтяном поле месторождения Трола в Тексасе. В трещинах серпентина нефть не могла образоваться и проникла туда путем миграции из места первичного залегания. То же можно сказать и относительно нефтяного поля Фурберо в Мексике, где небольшие количества нефти добыты из вулканической интрузии в третичном мергеле.

V. Нефть часто встречается в отложениях речного или же прибрежно-морского (дельтового) происхождения; эти осадочные породы, отлагавшиеся в условиях хорошей аэрации и представляющие образования довольно пористые, легко проницаемые для воды и газа, не могли служить местом накопления органического материала и превращения его в нефть. Если в этих породах и возможно скопление аллохтонного растительного материала, то фоссилизация его может идти только в сторону образования бурых углей, даже не каменных. В качестве примера таких месторождений можно привести американские шнурковые залежи нефти и наше рукавообразное Нефтяно-Ширванское месторождение в Кубанской области.

В США шнурковые залежи нефти встречаются не так уж редко. Наиболее интересной из них является шнурок в Канзасе, где нефть собрана в песке, отложившемся в русле (channel), вымытом в плотном водонепроницаемом сланце Чироки (Cherokey). В штате Оклахома (округ Washington) шнурки отличаются большими длиной, шириной и мощностью, чем только что описанные. Эти песчаные залежи нефти составляют основание свиты Чироки и являются образованиями типа прибрежных морских песчаных валов (sand bars).

В Нефтяно-Ширванском месторождении нефть залегает в рукаве — русле древней реки, заполненном крупнозернистым песком и галечниками речного или прибрежно-морского происхождения. Совершенно ясно, что все эти месторождения нефти являются вторичными.

VI. Нефть нередко встречается в пластах осадочных пород, слагающих куполы так называемой диапировой структуры с ядрами из изверженных пород. Эти структуры распространены в Мексике и состоят из базальтового ядра-пробки (plug), которая сначала приподняла пласты осадочных пород до образования купола, а затем прорвала сводовую часть. В эту уже сложившуюся структуру проникла нефть из места своего первичного залегания и заполнила наиболее высокие части пористых пород — нижнемеловых известняков Томасона и сланцев с кавернами, т. е. расположилась у самой базальтовой пробки. В этом случае нет никаких сомнений, что нефть отложилась здесь уже после образования структуры, так как в противном случае при соприкосновении с раскаленной базальтовой массой нефть в большей своей части улетучилась бы и оставила бы только асфальтовую массу, да и то обугленную или же закоксованную.

VII. Своеобразное распределение нефти в несимметричных антиклиналях, встречаемое не так уж редко, является также одним из оснований для признания вторичности залегания нефтяных месторождений. Помимо того, что и в этих случаях нефтемещающими породами служат пески, не могущие по своему происхождению служить местом нефтеобразования, в некоторых несимметричных антиклиналях нефть залегает в поднадвиговом крыле и отсутствует в той же породе надвигового крыла или наоборот. Так, в Вознесенском месторождении (Артемовский

промысел) нефть залегают в песчаниках спаниодонтеловых и чокракско-спирялисовых слоев поднадвигового крыла и отсутствует в тех же песчаниках надвигового крыла. Хотя такие случаи относительно редки, но они весьма показательны. Нельзя себе представить такого случая, чтобы материнское вещество нефти отложилось как раз в той части осадочной породы, которая впоследствии образовала поднадвиговое крыло. Остается также непонятным, почему нефть, образовавшаяся в тех осадочных породах, в которых мы ее находим теперь, не ушла из них во время образования несимметричной антиклинали, хотя процесс образования этой структуры сопровождался развитием огромного давления. Это последнее замечание относится также к несимметричным антиклиналям, в которых нефть встречается как в надвиговом, так и в поднадвиговом крыле, как, например, в нашем Старогрозненском месторождении и в американском месторождении Mc-Kittrick.

VIII. Подавляющее большинство нефтяных месторождений приурочено к определенным структурам — антиклиналям разного типа, моноклиналям, куполам обыкновенным, соляным и диапировым. Все эти структуры разбиты трещинами, идущими в разных направлениях; классическим примером могут служить антиклинальные складки и куполы Сураханов с их многочисленными трещинами. Не может быть никакого сомнения в том, что мы не нашли бы теперь нефти в этих структурах, если бы она образовалась в тех же осадочных породах, в которых мы находим ее теперь; она непременно ушла бы из этих пород под влиянием давления во время образования складок и куполов.

IX. Миграция нефтяных вод, встречаемых в тех же пластах, в которых мы находим теперь нефть, может быть доказана неоспоримо (см. ниже); само собой разумеется, что вместе с этими водами, возможно даже в виде эмульсии, мигрировали и нефти; следовательно, эти нефти, а их подавляющее большинство, также находятся в местах вторичного залегания.

X. Особенно убедительным доказательством миграции нефти некоторые геологи считают существование нефтей различного удельного веса и разной степени осветления в одном и том же месторождении; при этом наиболее легкие и наиболее светлые нефти встречаются в стратиграфически самых высоких горизонтах; при переходе к нижележащим горизонтам нефти становятся все более и более темными, и удельные веса их постепенно возрастают. Примером могут служить сураханские нефти; такого характера изменение свойств нефтей встречено также и в некоторых месторождениях США. Едва ли может подлежать сомнению, что осветление нефтей вышележащих горизонтов произошло вследствие поглощения смол и асфальтенов во время фильтрования через пористые породы, т. е. во время миграции нефти. Во всяком случае в настоящее время мы не можем дать этому явлению другого объяснения. Если же нефти под влиянием давления могут фильтроваться через породы, не содержащие трещин, то тем более они должны перемещаться по трещинам под влиянием высоких давлений, развивавшихся при образовании складок и куполов.

Приведенных наблюдений вполне достаточно, чтобы признать, что все нефтяные пласты промышленного значения находятся в местах вторичного залегания. Нам остается выяснить, чем была вызвана миграция нефтей из мест их образования, иначе говоря, из мест первичного залегания.

Все геологи придерживаются взгляда, что давление, вызвавшее миграцию нефтей из мест первичного залегания, развивалось под влиянием горо- и складкообразующих процессов. Из этих процессов по силе развитого давления на первом месте необходимо поставить каледонское, герцинское (армориканское и варисийское) и альпийское складкообразования. Если бы миграция нефти обуславливалась давлением складкообразования, то каледонская эпоха, вне всякого сомнения, ознаменовалась бы передвиж-

кой всех нефтей, образовавшихся в осадочных породах силура, в свою очередь в герцинскую эпоху мигрированию подверглись бы нефти, образовавшиеся в осадочных породах силура, девона и карбона, и, наконец, в период образования альпийской складчатости должны были переместиться нефти, залегавшие в осадочных породах перми, мезозоя и третичного периода до плиоцена; нефти же, образовавшиеся в отложениях плиоцена, этому давлению не подвергались и потому не могли мигрировать. Следовательно, все нефти, скопившиеся в отложениях плиоцена, должны находиться в местах первичного залегания, чего на самом деле нет. В отложениях плиоцена были встречены самые богатые нефтяные месторождения, в том числе и сураханские¹. В этих месторождениях нефть собралась уже после образования структур, т. е. после того, как давление на нефть вмещающие породы уже прекратилось, так как в противном случае она ушла бы по трещинам из этих мест.

Из всего сказанного можно сделать только один вывод: нефть в месте своего первичного залегания находилась под большим давлением, которое обуславливалось скоплением огромного количества газов, отчасти растворившихся в нефти. Только под влиянием этого давления нефть и нефтяные воды мигрировали из мест своего первичного залегания, сперва по сбросовым трещинам в водо- и газонепроницаемых породах, перекрывавших места образования нефтей, а затем и путем фильтрации через пористые породы. Насколько велико было давление в местах первичного залегания нефтей, можно судить по тому многократно наблюдавшемуся проявлению огромных давлений газа даже в местах вторичного залегания нефтей (знаменитые нефтяные фонтаны Апшеронского полуострова и американских месторождений); об этом говорят также и скопления больших количеств газов, находящихся под значительным давлением, в сводовых частях антиклиналей и куполов («газовые шапки»).

Не может быть спора, что складкообразование было необходимо для миграции нефтей и должно было ей предшествовать; оно должно было подготовить структуры и создать пути (сбросовые трещины) для выхода нефтей из мест первичного залегания; но оно не вызывало миграции нефтей.

Теперь возникает вопрос, как мы должны представлять себе место первичного залегания нефти, а следовательно, и место скопления органического материала, который превратился в нефть здесь же. Была ли это какая-нибудь осадочная порода, в массе которой нефть была рассеяна в виде мельчайших капель и, как говорят геологи, находилась в «диффузном состоянии», или же она представляла сплошную залежь жидкости, заполнявшей большой объем между водо- и газонепроницаемыми породами, тот самый объем, который раньше заполняло пропитанное водой материнское вещество нефти (скопление растительного материала). Этот вопрос можно формулировать несколько иначе: существовали ли нефтепроизводящие породы, как это предполагают геологи, или же нет?

Представление о нефтепроизводящих породах досталось нам в наследство от дистилляционных теорий происхождения нефти, теорий, совершенно оставленных в настоящее время как химиками, так и геологами. Геологи допускают теперь, что нефтепроизводящими породами являются различные глинистые сланцы, содержащие органические вещества; при этом геологов мало интересует, а иногда и совсем не интересует химический характер этого органического вещества и его концентрация; еще меньше интересует геологов происхождение этого органического вещества и та стадия изменения, иначе говоря, та стадия фоссилизации, в ко-

¹ См. И. М. Губкин. Учение о нефти, 2-ое изд., стр. 265 и 266.

торой оно находится. А между тем эти вопросы имеют первостепенное, решающее значение и в настоящее время могут получить вполне определенный ответ при более или менее детальном химическом исследовании. Во всяком случае в настоящее время можно установить с полной определенностью, изменялось ли органическое вещество, содержащееся в сланцах, в сторону образования угля или же в сторону образования нефти. Само собой понятно, что если данный глинистый сланец является нефтепроизводящей породой, из которой нефть уже перешла в место вторичного залегания, то мы должны найти в нем остатки этой нефти и уж во всяком случае остатки ее вышекипящих фракций со смолами и асфальтенами. Обнаружить эти остатки и установить их природу чрезвычайно легко и просто. Если же данная порода содержит органическое вещество, находящееся еще в процессе изменения в нефть, то и в этом случае химический анализ даст вполне определенный ответ, который позволит признать рассматриваемую породу нефтепроизводящей. И в том, и в другом случае легко можно установить количественные соотношения между минеральной и органической составными частями породы, пользуясь легкой растворимостью нефтей, их фракций и вообще битумов в органических растворителях и сероуглероде.

Между тем до сих пор для всех пород, которые геологи считают нефтепроизводящими, мы не имеем таких результатов химического исследования; наоборот, для большого числа пород, относимых к нефтепроизводящим, мы имеем вполне определенные указания, что содержащееся в них органическое вещество богато кислородом и, стало быть, изменялось в сторону образования угля; такие породы не могут быть отнесены к нефтепроизводящим. Благодаря неправильной постановке исследований нефтепроизводящих пород, в науку проникли туманные представления, которые не смогли развиваться в рабочие гипотезы, способные вести вперед наши искания; эти представления лишь задерживали поступательный ход учения о происхождении нефти. Рассмотрение ряда примеров подтвердит сказанное.

В Галиции нефтепроизводящей породой геологи считают менилитовые сланцы и при этом совершенно не рассматривают вопроса, каким образом одна и та же порода, содержавшая одинаковое органическое вещество, отлагавшаяся и подвергавшаяся изменениям в идентичных условиях, могла дать столь разнообразные нефти.

Для румынских нефтяных месторождений в качестве нефтепроизводящей породы геолог Мразек принимает темные глины и битуминозные сланцы, не приводя убедительных оснований для своего предположения.

Американские ученые нефтепроизводящей породой для калифорнийских нефтей считают главным образом свиту диатомовых сланцев (*Montherey shales*) и отчасти сланцы из свиты Бакуерос (*Baqueros*). Эти ученые также упустили из вида, каким образом одна и та же порода дала начало нефтям разных классов с ярко выраженными различиями в составе и свойствах; это относится к нефтям, залегающим как во внутренней, так и во внешней зоне до нефтей Лос-Анжелоса включительно.

Нефтяные месторождения области Скалистых гор, в том числе и месторождения штата Уайоминг, по мнению американского геолога Уошборн, получили свою нефть из битуминозных сланцев Маури (*Mowty shales*).

Материнской породой нефтей, залегающих в ордовичских песках Уил-коккс месторождений Семинол и Оклагома-сити, американские геологи считают девонские сланцы Четенуга (*Chattanooga shales*); эти сланцы рассматриваются вообще как нефтепроизводящая порода, поставлявшая нефти для большинства месторождений Мид-Континента. И в этом случае

допускается, что одна и та же нефтепроизводящая порода дала целую серию нефтей с различным составом и свойствами.

Насколько спорным является вопрос о нефтепроизводящих породах для самих же американских ученых, показывает следующий факт. Одни геологи принимают, что нефти области Лима-Индиана образовались в том же трентонском известняке ордовичского возраста, в котором они и теперь залегают; иными словами, эти геологи считают трентонский известняк местом первичного залегания нефтей области Лима-Индиана. Ряд же других геологов рассматривает этот известняк как место вторичного залегания нефти, которая мигрировала сюда из темноокрашенных битуминозных сланцев Ютика (*Utica shales*), залегающих непосредственно на трентонском известняке.

Другим примером разногласия американских геологов в вопросе о нефтепроизводящих породах является спор о месте образования нефтей из меловых отложений Голфа в штатах Техас, Луизиана и Арканзас. Одни геологи считают, что в большинстве старых месторождений Техаса, а также некоторых месторождений Луизианы и Арканзаса нефть встречается в местах первичного залегания; свою точку зрения они основывают на чрезвычайном разнообразии состава и свойств нефтей, залегающих в разных горизонтах. Другие геологи признают, что нефти этих месторождений находятся в местах вторичного залегания, куда они пришли из контактирующих с нефтеносными песками битуминозных сланцев, которые относятся этими геологами к нефтепроизводящим породам.

Столь же неясны и туманны представления наших геологов о нефтепроизводящих породах, доставивших нефть месторождениям СССР. Так, например, для месторождений Ухты нефтепроизводящей породой считают доманиковые сланцы девона, для Приуралья — «битуминозные» сланцы артинского яруса и т. д.; между тем ни в доманиковых сланцах, ни в «битуминозных» сланцах артинского яруса нет битумов нефтяного характера, т. е. битумов, легко растворимых в органических растворителях, сполна в сероуглероде, бедных кислородом и обладающих нейтральным характером; иными словами, в этих породах нет остатков нефти, которые непременно были бы там, если бы нефть образовалась в этих породах и затем была так или иначе вытеснена из них. Но этого мало; заключенное в этих сланцах органическое вещество по своему химическому составу является продуктом изменения растительного материала при доступе воздуха, между тем как все нефти представляют собой продукт превращения растительного материала в анаэробных условиях, что признается всеми геологами и химиками. В этих сланцах органический материал изменялся в сторону образования углей, но не нефти; поэтому нет никаких оснований считать эти породы нефтепроизводящими. Органическая масса этих сланцев показывает поразительное сходство с таковой углестых сланцев сапропелитового или же сапропелито-гумусового происхождения из Иркутского бассейна (например, сланец Чортова кожа из Зумпфового пласта Черемхова) и различных богхедов.

При перегонке без доступа воздуха в условиях низкой температуры эти сланцы дают масло (первичный деготь), которое только внешне похоже на нефть, но по своему химическому составу и свойствам резко отличается от нее. Образование такого дегтя не только не может служить основанием для признания этих сланцев нефтепроизводящими породами, но должно окончательно привести к выводу о несостоятельности всех перечисленных представлений геологов о происхождении нефтей. Особенно важно указать здесь, что выход первичного дегтя из этих пород гораздо больше количества битумов, извлекаемых из них органическими растворителями. Несостоятельность этих представлений особенно ярко проявляется в

той непоследовательности, которая нередко царит в рассуждениях геологов при решении вопросов о месте и условиях образования нефтей. Примером такой непоследовательности может служить следующий ход мыслей И. М. Губкина¹: «Изучение литологического характера осадочных пород, с которыми связаны нефтяные месторождения, показывает, что последние главным образом связаны с осадками прибрежного или лагунного характера, а следовательно, с мелководными отложениями. Этим, надо полагать, и объясняется расположение нефтяных месторождений в крайних зонах хребтов, где как раз происходило колебание моря, где проходила береговая линия, по фронту которой шла борьба между водой и сушией, причем море то отходило, то вновь наступало на сушу. В зоне колебания моря, в береговой его полосе, отлагались осадки прибрежного, лагунного, а иногда и озерного характера. Вероятно здесь как раз и возникали благоприятные условия, способствовавшие накоплению органического материала, послужившего «материнской» породой для образования нефтяных залежей. Здесь образовались породы, которые потом послужили коллекторами для нефти, проникшей сюда из материнских пород».

Прежде всего неясно, считает ли И. М. Губкин прибрежную полосу моря удобной для образования нефтепроизводящих («материнских») пород, или нефтевмещающих («коллекторов»), или же тех и других. Едва ли возможен теперь спор, что в условиях образования лагунных и тем более озерных отложений, в условиях хорошей аэрации скопление органического материала, способного превратиться в нефть, совершенно невозможно. С этим не спорил и сам И. М. Губкин, который за несколько страниц до приведенной цитаты, а затем на протяжении всей книги говорит, что органический материал, превратившийся впоследствии в скопления нефти, отлагался на дне моря или морского залива в условиях, исключающих доступ кислорода воздуха. Это положение принимается всеми геологами и геохимиками, что и понятно, так как при доступе воздуха, т. е. при условии отложения органического материала в осадках прибрежных морских или мелководных и тем более озерных, невозможны не только процессы битуминизации, но и процессы фоссилизации. В этих местах отлагались лишь грубозернистые пески и конгломераты, образовавшие впоследствии пористые породы, которые и послужили вместилищами для нефти, мигрировавшей из мест первичного залегания.

Таким образом, мы видим, что поиски нефтепроизводящих пород до сих пор приводили геологов либо к неприемлемым противоречиям, либо к туманным представлениям.

Нахождение в некоторых очень редких случаях глинистых пород, содержащих ничтожные (капли) количества нефти, не дает нам права говорить о нефтепроизводящих породах. В этих редких случаях глинистые породы с достаточно развитой пористостью могли также сделаться нефтевмещающими; гораздо вероятнее, однако, что они играли роль фильтрующей породы, через которую прошла нефть во время миграции в место вторичного залегания. Такие случаи фильтрования имели место в природе и сопровождалась обессмоливанием нефтей, что привело в образовании осветленных легких нефтей Сураханов и некоторых месторождений США. «Диффузное» распределение органического вещества в массе минеральной породы не могло привести к образованию таких скоплений нефти, которые в огромных количествах, способных дать промышленные залежи, могли бы мигрировать в другие более пористые породы, иногда очень большой мощности, и заполнять все их пустоты. Количество органического веще-

¹ «Учение о нефти», стр. 306.

ства, которое мы находим обычно в так называемых нефтепроизводящих породах (например, в доманиковых сланцах), может дать лишь такое количество нефти, которого не достанет даже для полного смачивания отдельных зерен минералов, слагающих данную породу.

Таким образом, наблюдения геологов и целый ряд химических соображений заставляют нас отказаться от всяких предположений относительно образования нефти в особых нефтепроизводящих породах. Мы должны принять поэтому, что нефть образовалась из мощных скоплений органического материала, который лег на водо- и газонепроницаемую глинистую породу и затем был перекрыт такой же непроницаемой породой. Такое накопление органического материала происходило на дне моря или отшнуровавшейся от моря большой лагуны вдали от берега, где отлагалась тонко распыленная глина (тонкий ил), в условиях полного отсутствия кислорода вследствие существования сероводородной завесы. Изучение вод нефтяных месторождений дает ряд убедительных доказательств такого именно хода накопления органического материала, превратившегося затем в нефть.

Это же изучение нефтяных вод позволяет поставить на новую проверку вопрос о нефтепроизводящих породах, прежде чем окончательно отвергнуть все такие предположения, и одновременно с этим сделать попытку открыть места первичного залегания нефтей путем изучения способности к реакциям обмена пермутитового характера так называемых нефтепроизводящих пород и тех пород, которые слагают толщи нефтяных месторождений. Все это легко выполнить при закладке новых буровых скважин. Весьма вероятно, что такие исследования приведут нас к открытию и тех пород, по которым проходила нефть во время миграции в места вторичного залегания.

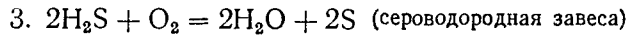
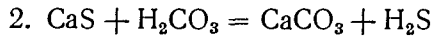
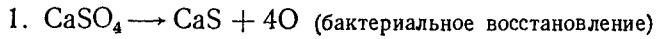
Если доманиковые сланцы и сланцы артинского яруса или же другие какие-нибудь породы действительно являются нефтепроизводящими, то они должны 1) содержать восстановленную органическую массу и 2) не содержать таких минералогических компонентов, которые способны вступать в реакцию обмена с раствором поваренной соли и отдавать в раствор кальций; наоборот, у этих пород должна быть ярко выражена способность реагировать с растворами солей кальция и отдавать в раствор соли натрия.

Все эти свойства должны быть присущи нефтепроизводящим глинистым породам уже в силу одного того, что они отлагались в море или соленоводном бассейне морского происхождения. Если же все эти породы содержат органические вещества, богатые кислородом, а их минеральная масса покажет способность к реакциям обмена пермутитового характера с раствором поваренной соли, вопрос о нефтепроизводящих породах будет решен окончательно в отрицательном смысле.

Исследования в этом направлении пород, слагающих нефтяные месторождения, позволили бы обнаружить и места первичного залегания нефтей. т. е. те места, где скопились массы органического материала, превратившегося затем в нефть.

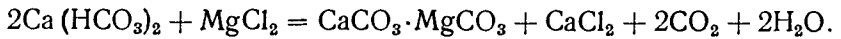
Современные представления об условиях образования нефти и наши новые знания об осадочных породах глинистого характера позволяют предвидеть те изменения, которые должны произойти в солевом составе морской воды, находившейся в месте скопления материнского вещества нефти, и в химическом характере глинистых пород, подстилавших и прикрывавших это скопление.

Так как превращение растительного материала в нефть происходило в условиях полного отсутствия кислорода, то, очевидно, что в соленоводном бассейне и до скопления растительного материала и после должно было иметь место сероводородное брожение, способное создать завесу для защиты нижележащих слоев воды от проникания кислорода. Следовательно, в этом водоеме должны были происходить следующие процессы:



С помощью этих реакций морская вода ниже горизонта сероводородного брожения освобождалась от кальциевых солей: сульфат потреблялся в реакции, а образовавшийся карбонат выпадал в осадок.

Превращение сульфатнокальциевых морских вод в хлоркальциевые нефтяные воды можно было бы объяснить образованием доломита по реакции Н. С. Курнакова:



Эта реакция предложена Н. С. Курнаковым для объяснения образования доломитов в отшнуровавшихся от моря лагунах и озерах, в которые возможен принос пресными поверхностными водами бикарбоната кальция. Без этого условия в морской воде, содержащей очень мало бикарбонатов, образование доломита и хлористого кальция по уравнению Н. С. Курнакова невозможно. При наличии же этого условия представляется совершенно невозможным превращение растительного материала в нефть, так как принос пресными водами больших количеств бикарбоната кальция неразрывно связан с приносом больших количеств кислорода, растворенного в воде; кроме того, образование в морской воде хлористого кальция по уравнению Н. С. Курнакова привело бы к превращению всех решительно нефтяных вод в хлоркальциевые, чего на самом деле нет; как сейчас увидим, глубинные нефтяные воды не содержат хлористого кальция и показывают очень низкую вторую соленость.

Глинистые частицы, приносившиеся в этот бассейн, еще до уровня сероводородной зоны во время осаждения успевали обменивать большую часть пермутируемого кальция на натрий, а ниже сероводородной зоны, попадая в воду, совершенно лишенную кальциевых солей, они теряли последние остатки кальция, способного обмениваться на натрий. То же самое происходило и с глинистыми частицами, приносившимися в этот водоем после накопления растительного материала и образовавшимися впоследствии кровлю места первичного залегания нефти. Таким образом, глинистые породы, слагающие почву и кровлю мест первичного залегания нефти, не должны содержать кальция, способного пермутироваться на натрий, а нефтяная вода в месте первичного залегания нефти не должна содержать солей кальция. Мы имеем химические признаки, с помощью которых можно узнать места первичного залегания нефти.

Во время миграции нефть и нефтяная вода (вероятнее всего, это была эмульсия) приходили в соприкосновение с различными осадочными породами, в том числе и с пресноводными, содержащими относительно боль-

шие количества кальция, способного обмениваться на натрий. В самом начале миграции нефтяная вода, лишенная кальциевых солей, могла пермутировать даже морские осадочные породы и тем более пресноводные; при этих реакциях обмена вода постепенно обогащалась кальциевой солью — хлористым кальцием; нам ясен путь, идя которым, сульфатно-кальциевая морская вода превратилась сначала в бескальциевую соленую воду, а затем в хлоркальциевую соленую воду мест вторичного залегания нефти. Таким образом, нефтяные воды в своем солевом составе несут яркие признаки мест первичного и вторичного залегания нефтей.

Придя в место вторичного залегания нефти, воды, обогатившиеся хлористым кальцием, неизбежно реагировали с морскими осадочными породами, если их встречали, и обогащали их кальцием, извлекая из них пермутируемый натрий. Таким путем морские породы с типичной морской фауной в местах вторичного залегания нефти превращались в породы с низким коэффициентом $ENa:ESa$, характерным для пород пресноводного происхождения; мы имеем и в породах, прикрывающих и подстилающих нефтяной пласт во вторичном месте залегания, яркие признаки мест вторичного залегания.

Из сказанного следует, что вопрос о местах первичного и вторичного залегания нефтей может быть вполне точно разрешен на основании результатов химического исследования осадочных пород, слагающих нефтяное месторождение, и результатов анализа вод, сопровождающих нефть. Однако занимавшиеся этим вопросом геологи не нашли правильного пути и, отвергнув мысль о морском происхождении нефтяных вод, внесли в это дело невероятную путаницу.

Stirry Hunt в 1875 г. высказал предположение, что нефтяные воды представляют собой остатки древних морей; некоторые существенные отличия в соляном составе этих вод и современных морей заставили Stirry Hunt высказать дополнительное предположение, что соляной состав воды древних морей отличается от такового современных морей. С тех пор вопрос этот неоднократно дискутировался в научной литературе и тем не менее до настоящего времени не получил определенного решения. Так, В. А. Сулин в своей книге «Воды нефтяных месторождений СССР» на стр. 332 высказывает следующие соображения о происхождении нефтяных вод: «Стремление увязать¹ состав вод нефтяных месторождений с составом морской воды явно неудовлетворительно. Утверждение многих авторов, в частности Kreijci — Graf, что воды нефтяных месторождений по составу аналогичны морской воде, звучит явным недоразумением. Эти воды сближает друг с другом большое содержание в их составе хлоридов натрия, но все другие показатели их явно противоположны. Минерализация вод нефтяных месторождений во многих случаях гораздо выше морской воды. Воды нефтяных месторождений представлены типами или хлоркальциевых или щелочных вод. И хлориды кальция и карбонаты щелочей никогда не содержатся в морской воде; наконец, воды нефтяных месторождений в огромном большинстве случаев бессульфатны или малосульфатны. В морской воде содержание сульфатов в достаточной мере значительно».

Запутанность этого вопроса и полную неясность происхождения нефтяных вод ярко характеризуют следующие слова И. М. Губкина²: «Сходство основного состава нефтяных вод с водами океанов и морей допускает

¹ Термин «увязать» здесь совершенно неуместен; он туманен и ничего не говорит определенно.

² «Учение о нефти», стр. 134.

мысль об образовании первых из вторых. Однако в этом случае, очевидно, морская вода претерпевает известный метаморфоз с замещением в значительной части магния кальцием. Аналогичный процесс «доломитизации» морской воды изучен на примере оз. Перекопа акад. Н. С. Курнаковым. Можно допустить распространение доломитизации и на нефтяные воды».

Противники взгляда на нефтяные воды как на «погребенные морские воды» упускают из вида одно очень важное обстоятельство. Даже в том случае, если нефтяные воды действительно представляют собой остатки морских вод, соляной состав морской воды не мог остаться без изменения в течение геологических периодов, когда эта вода принимала участие в процессе нефтеобразования (сероводородное брожение), вместе с образовавшейся нефтью мигрировала и в это время соприкасалась с различными породами, одни из которых могли обусловить реакции обмена между своими составными частями и растворенными в воде солями, а другие — вызвать повышение концентрации солей вследствие поглощения воды или же слабых растворов солей. Совершенно невозможным представляется случай превращения огромных количеств органического материала с высоким содержанием кислорода в бескислородную нефть и одновременного сохранения неизменным соляного состава морской воды, находящейся в полном соприкосновении с этим органическим материалом.

При решении вопроса о происхождении нефтяных вод нельзя упускать из вида всех указанных факторов. Необходимо, кроме того, помнить, что нефтяные воды как во время миграции, так и до этого могли смешаться с другими водами, из которых одни могли подняться из стратиграфически более глубоких слоев, а другие по сбросовым трещинам, которыми так изобилуют нефтяные месторождения, могли придти с поверхности. Те и другие воды могли сильно, иногда до неузнаваемости, изменить первоначальный соляной состав нефтяных вод. Это обстоятельство также необходимо иметь в виду, а потому при решении вопроса о происхождении нефтяных вод следует прежде всего научиться отличать первичные нефтяные воды от измененных вследствие разбавления другими водами. Для этого необходимо сопоставить между собой различные виды естественных вод и установить для них характерные признаки.

В табл. 63 приведен соляной состав поверхностных вод (рек и озер), относимых к разряду пресных. В табл. 64 дан соляной состав и характеристика по Palmer поверхностных вод, относимых к разряду соленых.

Цифры табл. 63 показывают, что пресные поверхностные воды 1) содержат мало солей в растворе и потому обладают низким удельным весом (сотые доли градусов Боме), 2) являются щелочными водами, но не солеными, так как среди растворенных в них солей преобладают бикарбонаты, 3) в подавляющем большинстве имеют высокую вторую щелочность Palmer при нулевой или очень низкой первой щелочности, 4) обычно показывают более высокую вторую соленость. Исключение составляют воды Атрека, Днестра и Нила, у которых первая щелочность близка по величине ко второй щелочности и сравнительно высока первая соленость при нулевой второй солености. Наконец, пресные поверхностные воды характеризуются преобладанием сульфатов над хлоридами и кальциевых солей над магниевыми. Исключение составляют воды Нила.

Содержание солей в водах морей колеблется в довольно широких пределах; в литре воды: 1) Венецианской лагуны содержится 19,122 г солей, 2) Ливорнской гавани — 24,312 г, 3) Средиземного моря около Сетта — 37,655 г, 4) Атлантического океана — от 32,585 до 35,695 г, 5) Каспийского

Таблица 63

Происхождение окислизир. воды	Уд. ес,°В	Мг в 1 л	Проценты эквивалентов						Характеристики по Palmer			
			Cl	SO ₄	HCO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂
Оз. Верхнее	0,01	78,4	1,67	2,22	45,71	31,52	11,72	6,60	8,6	—	4,6	86,8
Оз. Мичиган	0,01	163,5	1,73	3,50	44,64	29,84	15,44	4,70	9,4	1,3	—	89,3
Оз. Гурон	0,01	140,0	1,97	3,45	44,42	30,77	14,40	4,79	9,6	1,6	—	88,8
Оз. Эри	0,01	211,8	4,88	5,41	39,63	31,34	12,83	5,77	11,5	9,2	—	79,3
Р. Св. Лаврентия	0,01	209,2	4,37	5,05	40,53	31,82	12,44	5,70	11,4	7,5	—	81,1
Р. Моме	0,02	256,5	11,10	9,81	28,88	27,75	12,51	9,65	19,3	56,80	—	23,9
Р. Дан	0,005	53,8	6,35	5,05	37,93	19,32	8,23	19,73	24,2	—	15,3	60,5
Р. Ранок	0,01	78,7	2,63	4,52	42,46	22,86	13,62	11,87	15,1	—	8,7	76,2
Р. Джемс	0,01	93,4	2,79	6,17	40,84	28,33	9,45	11,52	18,3	—	4,7	77,0
Р. Шенандох	0,01	160,7	1,82	2,66	44,64	31,72	12,07	5,25	10,5	0,2	—	89,3
Р. Миссисипи	0,02	—	0,69	5,32	43,64	28,01	15,91	6,04	12,1	0,6	—	87,3
Р. Миссури	0,03	—	3,03	19,80	26,70	23,84	12,11	13,89	27,8	18,8	—	53,4
Р. Днестр	0,02	—	6,89	13,46	29,65	3,46	11,99	34,55	40,70	—	28,40	30,90
Р. Нил	0,02	—	7,69	1,17	41,14	10,21	12,21	127,53	17,72	—	37,44	44,84
Р. Сунжа	0,04	—	4,64	21,11	24,25	21,30	11,35	17,45	54,90	16,40	—	48,50
Р. Чусовая	0,04	—	3,56	10,6	35,76	32,20	12,58	5,22	10,44	18,04	—	71,52
Р. Усолка	0,03	—	0,61	11,14	38,25	31,30	12,72	2,9	5,96	17,54	—	76,50
Р. Атрек	0,02	—	16,57	27,26	6,17	9,09	13,50	27,41	54,82	32,84	—	12,34
Оз. Байкал	0,07	—	1,84	3,81	44,32	31,26	7,83	10,91	11,36	—	10,46	78,18
Оз. Онежское	—	—	13,78	3,90	30,00	15,72	19,73	14,55	29,10	10,90	—	60,0

моря — 63,000 г и 6) Черного моря — 17,700 г. Содержание отдельных солей в водах морей может колебаться в следующих пределах (в 1 л воды):

Хлористого натрия	25,000—31,000 г
Сульфата магния	1,200—7,000
кальция	1,500—0,600
Хлористого калия	0,010—0,700

Характерными признаками морской воды являются нулевая первая щелочность и едва заметная вторая щелочность, высокая первая соленость (до 80) и значительная величина второй солености за счет сульфатов магния и отчасти кальция; своими числами для обеих соленостей и щелочностей морские воды резко отличаются от пресных поверхностных вод и легко могут быть узнаны по этим признакам.

При выпаривании морской воды вначале замечается только повышение концентрации солей в растворе, что сказывается на удельном весе воды, характеристики же Palmer заметным образом не меняются; и только под конец, когда удельный вес воды достигает 35° В вследствие кристаллизации поваренной соли и выпадения из раствора всех карбонатов и вторая щелочность достигает нуля, первая же соленость сильно понижается (36), а вторая возрастает до 64, главным образом за счет сульфатов магния. По этим признакам можно узнать воду закрытых бассейнов морского происхождения. Так, например, вода озера Масазыр с плотностью 29° В представляет концентрированную морскую воду, вторая соленость которой обусловлена почти одним сульфатом магния; характеристики Palmer для воды из этого озера совпадают с таковыми для морской воды, упаренной до 25° В. Следовательно, соляной состав воды оз. Масазыр не претерпел заметных изменений вследствие приноса других солей поверхностными водами, что и естественно.

Характеристики Palmer для воды Кара-Богаз-Гола повторяют те же характеристики для воды Каспийского моря.

Таблица 64

Происхождение анализи- рованной воды	Уд. вес, %В	Проценты эквивалентов						Характеристики по Palmer			
		Cl	SO ₄	HCO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂
Океан	—	45,22	4,62	0,16	1,77	8,92	39,31	78,6	21,1	—	0,3
Черное море	—	45,05	4,43	0,52	2,02	9,17	38,81	77,62	21,34	—	1,04
Каспийское море	—	34,58	14,51	0,91	3,81	13,91	32,28	64,56	33,62	—	1,82
Кара-Богаз-Гол	—	40,61	9,27	0,12	0,82	16,64	32,54	65,08	34,68	—	0,24
Оз. Эльтон	2,6	46,34	3,63	0,03	0,13	36,91	12,96	25,92	74,02	—	0,06
Аральское море	—	30,29	19,60	0,11	6,75	13,38	29,87	59,74	40,04	—	0,22
Оз. Илецкое	—	49,71	0,29	—	0,48	0,19	49,33	98,66	1,34	—	—
Мертвое море	—	49,89	0,11	—	8,55	35,43	6,02	12,04	87,96	—	—
Оз. Масадыр	29,7	42,29	7,59	—	0,12	8,21	41,79	83,58	16,18	—	0,29
Оз. Сураханское	28,0	49,64	0,31	0,04	5,57	6,37	38,06	76,12	23,80	—	0,08
Оз. Кала	29,6	49,91	0,03	0,01	21,59	3,37	25,04	50,08	49,90	—	0,02
Морская вода естествен- ная	3,5	44,81	4,60	0,18	1,63	8,49	39,88	79,76	19,88	—	0,36
Морская вода, упаренная до 245 мл	14,0	44,80	4,71	0,09	1,64	8,49	39,87	79,74	20,08	—	0,18
Морская вода, упарен- ная до 112,0 мл	25,0	46,08	3,51	—	0,26	8,73	41,01	82,02	17,98	—	—
Морская вода, упаренная до 16,2 мл	35,0	38,80	10,14	—	—	32,02	17,98	35,96	64,04	—	—
Оз. Артема	28,0	39,56	0,59	9,85	—	0,12	49,88	80,30	—	19,46	0,24
Оз. Кизил-Куль	—	40,73	9,05	6,22	1,03	4,58	44,39	88,78	10,78	—	0,44
Водная вытяжка из ила Черного моря	—	44,89	2,75	2,36	1,64	6,34	42,02	84,04	4,72	—	11,24

Вода Мертвого моря с низкой первой соленостью (12,04) и очень высокой второй соленостью (87,96), обусловленной хлоридами магния и кальция (содержание сульфатов незначительно), говорит о том, что в образовании его морская вода не принимала участия. Впрочем, этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

Вода оз. Эльтон показывает значительное сходство с водой Мертвого моря вследствие высокой величины для второй солености и отличается от последней значительным содержанием сульфатов и ничтожным содержанием кальция. И в этом случае легко заметить, что вода оз. Эльтон генетически не родственна морской воде.

Аральское море генетически связано с Каспийским, о чем ясно говорит соляной состав вод этих бассейнов; но только вода Аральского моря содержит больше сульфатов, так как принос солей реками в этом случае оказался сильнее, чем на воде Каспийского моря, что и понятно, характеристики же Palmer у них очень близки.

Большое сходство между собой показывают воды озер Илецкого и Артема, что свидетельствует о большом сходстве условий их образования; в то же время они существенно отличаются от морской воды очень высокой первой соленостью, ничтожной величиной второй солености и почти полным отсутствием сульфатов.

Водная вытяжка из ила Черного моря по своему соляному составу соответствует черноморской воде; пониженное содержание сульфатов и значительная величина второй щелочности (11,24) свидетельствуют о наличии анаэробных процессов, разлагающих сульфаты до сульфидов и органические кислоты до углеводов и углекислоты, которая дальше реагирует с минеральными составными частями ила в сторону образования бикарбоната кальция. Это обстоятельство имеет большое значение для понимания тех изменений, которые должны были претерпеть соли, растворенные в морской воде тех бассейнов, в которых происходило образование нефтей. Если в иле Черного моря, сравнительно бедном органическим материалом, происходит на наших глазах изменение соляного состава

пропитывающей его воды, тем более надо ожидать существенных изменений в соляном составе тех морских вод, которые сопутствовали образованию нефтей. Поэтому представляется малопонятным вышеприведенное мнение В. А. Сулина о несостоятельности попыток «увязать нефтяные воды с морской водой».

Знание соляного состава пресных и морских вод дает возможность разобраться и в соляном составе нефтяных вод, данные для которых приведены в табл. 65.

Надо только при этом помнить, что при миграции нефти часть нефтяных вод могла остаться на месте и здесь впоследствии смешаться с глубинными водами, которые по своему соляному составу стоят близко к некоторым минеральным водам; в этом случае соляной состав и даже общий характер нефтяных вод мог сильно измениться; с другой стороны, в самом же начале миграции по трещине сброса нефть могла пойти вверх, а находившаяся под ней вода — вниз по той же трещине и на своем пути смешаться с глубинными водами. Имея постоянно это в виду, мы сможем легко разобраться, какие воды мы должны признать первичными нефтяными, не реагировавшими с осадочными породами, и какие вторичными, соляной состав которых изменился вследствие реакции с пресноводными осадочными породами, богатыми пермутируемым кальцием, какие надо отнести к чистым нефтяным водам, а какие к разбавленным поверхностными или глубинными водами.

Из приведенных в табл. 65 чисел легко видеть, что все воды с высоким удельным весом, т. е. воды, не подвергавшиеся разбавлению, показывают большое сходство в своих основных характеристиках. Это воды Балаханов (№ 1), Гиби-Эйбата (№ 3), бухты им. Ильича (№ 4), Нефтечалы (№ 7, 8), Берекея (№ 11), Грозного (№ 15), Боядага (№ 16), Нефтедага (№ 17), Челекена (№ 18 и 19), Эмбы (№ 21 и 22), Урала (№ 23 и 24), Ухты (№ 25). Все эти воды совершенно не содержат или содержат следы сульфатов, содержат ничтожные количества карбонатов, много хлористого натрия, хлористый кальций; это хлоркальциевые воды. Сульфаты эти воды утратили вследствие деятельности десульфлирующих бактерий во время нефтеобразования. Хлористый кальций они приобрели благодаря реакции обмена пермутитового характера между растворенным в воде хлористым натрием и составными частями пород, с которыми они приходили в соприкосновение. По Palmer, эти воды характеризуются высоким числом для первой солености, довольно большим числом второй солености, нулевой первой щелочностью и незначительной второй щелочностью.

Однако среди этих вод некоторые выделяются или своим низким содержанием кальция, т. е. низкой величиной второй солености, или же, наоборот, высоким содержанием кальция. Первые воды — Берекей (№ 11), Грозный (№ 15), Эмба (№ 21 и 22) — не приходили в соприкосновение с породами, способными легко обменивать Са на Na; вторые же воды — Челекена (№ 19) — встретили на своем пути породы с ясно выраженной способностью пермутитового характера и обогатились хлористым кальцием. Это обстоятельство имеет большое значение для понимания истории нефтяных вод. Очевидно, нефтяные воды превратились в хлоркальциевые не в месте первичного залегания нефтей, а во время миграции; следовательно, эти воды в местах образования нефтей не приходили в соприкосновение с минеральными породами, способными обменивать кальций на натрий.

Согласно современным взглядам, скопление материнского вещества нефтей происходило на дне лагун, отшнуровавшихся от моря, или же на дне морских заливов, глубоко вдававшихся в материк; там же происходило и превращение этого материала в нефть после перекрытия его водо-

№ п/п	Нефтяной бассейн	Район	Горизонт	Уд. вес, °В	Проценты эквивалентов						Характеристика по Palmer			
					Cl	SO ₄	CO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂
1	Азербайджан	Балаханы	II гор. продуктивной толщи	12,8	49,57	—	0,43	4,68	5,31	40,01	80,02	18,52	—	1,66
2		Романы	IV гор. продуктивной толщи	12,0	48,51	—	1,49	3,37	5,67	40,96	82,12	14,90	—	2,98
3		Б би-Эйбат	VII гор.	10,4	49,55	—	0,45	4,42	2,03	43,55	87,10	12,00	—	0,90
4		Бухта им. Ильича	Акчагыл	13,4	40,05	0,05	0,45	6,68	4,09	39,23	78,46	20,64	—	0,90
5		Нефтечала	Древнекаспийская терраса	3,5	48,83	—	1,17	7,24	11,94	30,82	61,64	36,02	—	2,34
6		"	Апшеронский ярус	7,0	49,78	—	0,22	8,97	11,62	29,41	58,32	40,74	—	0,44
7		"	Апшеронский ярус, гор. III	17,0	49,98	—	0,02	8,57	3,73	37,70	75,40	24,58	—	0,04
8		"	Продуктивная толща	19,0	49,74	0,23	0,03	11,02	4,70	34,28	66,96	32,98	—	0,06
9	Дагестан	Берекей	Глубинная вода	7	48,67	—	1,32	7,44		42,55	85,2	12,0	—	2,8
10		Дагестанские огни	То же	6	48,93	—	1,06	4,51		45,48	90,8	7,2	—	2,0
11		Берекей	" "	30	49,91	—	0,09	0,99		49,01	98,02	1,8	—	0,18
13	Грозненский	Грозный	I и II гор. чокракских слоев	2	44,81	—	5,19	10,04	2,35	37,61	75,22	14,40	—	10,38
14		"	I гор. чокракских слоев	6	48,87	—	1,13	2,16	3,14	44,70	89,40	8,34	—	2,26
15		"	II гор. чокракских слоев	21,0	49,69	—	0,31	1,09	1,67	46,24	92,48	6,90	—	0,62
16	Туркменистан	Хоядаг	—	21,0	49,99	Следы	0,007	8,77	1,78	39,45	78,90	21,10	—	0,014
17		Нефтедаг	Красноцветная толща	20,5	49,94	0,03	0,03	8,01	4,33	37,66	75,34	24,60	—	0,06
18		Челекен	То же	26	40,22	0,08	—	10,52	2,21	37,27	74,54	25,46	—	—
19	"	" "	" "	22	49,92	0,07	0,01	15,23	13,53	31,24	62,48	37,50	—	0,02
20	Эмба	Доссор	I юрский горизонт	8,1	49,69	—	0,31	3,07	4,44	42,49	84,98	14,40	—	0,62
21		Макат	III "	18,7	49,98	=	0,02	2,82	1,04	46,14	92,28	7,68	—	0,04
22	"	"	Верхи пермо-триаса	20,3	49,93	0,05	0,02	3,00	1,40	45,60	91,20	8,76	—	0,04
23	Урал	Верхне-Чусов. гор.	Мшанково-известк. артинский ярус	25,6	49,93	0,06	0,01	10,87	5,97	33,16	67,32	32,92	—	0,02
24		"	То же	Фузилиновые известняки	24,5	49,90	0,09	0,01	8,40	4,73	36,87	73,74	26,24	—
25	Печорский	Ухта	Девон	24,5	49,0	—	0,19	8,27	4,26	37,42	74,84	23,16	—	—

газонепроницаемым глинистым наносом. Очевидно, в иле этих лагун и заливов не было минеральных составных частей, с которыми могла бы реагировать поваренная соль морской воды и обменивать натрий на кальций. В качестве иллюстрации такого заключения надо привести соляной состав вытяжки из ила Черного моря (табл. 64); несмотря на заметные изменения в соляном составе (появление карбонатов и сильное увеличение второй щелочности), хлористый кальций все же не появился среди солей водной вытяжки из ила.

Иначе и быть не могло. Морской ил мог образоваться из мельчайших частиц глин, которые долго висели в морской воде и лишь медленно оседали на дно. Эти частицы могли состоять либо из таких глин, которые не обладают способностью к реакциям обмена пермутитового характера, либо из глин, способных к таким реакциям; *tertium non datur*. В первом случае глинистые частицы достигают дна без всяких изменений; они не приобретут способности изменять соляной состав морской воды. Во втором случае глинистые частицы отдадут морской воде, богатой хлористым натрием, весь свой кальций, способный обмениваться на натрий, еще до достижения дна; это сделает невозможными реакции обмена пермутитового характера между солями морской воды и морским илом.

Две нефтяные воды месторождения Нефтечала из древнекаспийской террасы и апшеронского яруса разбавлены (низкий уд. вес) слабо щелочной поверхностной водой, содержавшей карбонат натрия; из них первая (см. табл. 65, № 5) разбавлена сильнее, чем вторая (№ 6), тем не менее характеристики Palmer у этих вод являются типичными для хлоркальциевых вод нефтяных месторождений.

Нефтяные воды Эмбы (№ 20) разбавлены слабо минерализованной, почти чистой водой.

Воды Берекея (№ 9) и Дагестанских огней разбавлены глубинными водами, содержащими карбонаты магния и кальция. В этом легко убедиться, если сравнить с ними неразбавленные воды Берекея — уд. вес 30° В (№ 11); неразбавленная вода содержит очень мало солей кальция и магния; ее вторая соленость очень мала, между тем как у разбавленных вод Берекея и Дагестанских огней вторые солености выражаются соответственно числами 12 и 7,2. Следует обратить внимание на ничтожное содержание кальция в воде Берекея (№ 11) с уд. весом 30° В; эта вода относится к глубинным и потому должна находиться либо в месте первичного залегания нефти, либо близко к этому месту; следовательно, эта вода не подвергалась миграции и потому не встретила пород, которые могли бы обогатить ее хлористым кальцием за счет реакции обмена пермутитового характера. Здесь мы имеем новое основание для заключения, что нефтяные воды превращаются в хлоркальциевые во время миграции, а не в месте образования и первичного залегания нефти.

Среди нефтяных вод Грозненского месторождения мы имеем одну с уд. весом $21,0^{\circ}$ В, не подвергавшуюся разбавлению другими водами (№ 15), и две (13 и 14) смешанных с другими водами; из них первая разбавлена значительно больше (уд. вес 2° В), чем вторая (уд. вес 6° В). Эти воды встретили на своем пути растворы бикарбоната кальция, что и обусловило значительную величину второй щелочности этих вод. Необходимо отметить и в этом случае низкую величину второй солености (6,9) неразбавленной воды из II горизонта чокракских слоев (№ 15). Это обстоятельство еще раз убеждает нас, что нефтяные воды, не подвергавшиеся миграции, не содержат хлористого кальция или содержат его очень мало. Таким образом, приходится сделать заключение, что подавляющее большинство нефтяных вод находится в месте вторичного залегания; а так как эти воды мигрировали не одни, а вместе с нефтями, то и нефти мы находим теперь в местах вторичного залегания.

После этого рассмотрения свойств нефтяных вод необходимо вернуться к вопросу о происхождении двух водоемов — озер Кала и Сураханского (табл. 64); соляной состав вод из этих озер и характеристики Palmer не оставляют сомнения, что эти озера образовались из нефтяных вод, выброшенных на поверхность; лишь после образования озер поверхностные воды внесли в них небольшие количества сульфатов и карбонатов.

Нефтяные воды США носят тот же характер (табл. 66), как и только что рассмотренные воды СССР; но только многие американские нефтяные воды отличаются поразительной чистотой и совершенно не содержат сульфатов и карбонатов. Лишь одна вода из горизонта Bowlder в Пенсильвании носит явные следы разбавления водами, содержащими бикарбонат кальция.

Таблица 66

Страна	Район	Горизонт	Проценты эквивалентов						Характеристики по Palmer				
			Cl	SO ₄	CO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
США	Огайо	Hundredfoot, песок	49,8	—	0,2	2,3	2,6	45,1	90,2	9,4	—	0,4	
		Moxton, песок	49,7	—	0,3	6,6	3,1	41,3	80,6	18,8	—	0,6	
		Big Lime, песок	49,8	—	0,2	9,8	3,0	37,1	74,2	25,4	—	0,4	
		То же	50,0	—	—	11,8	3,0	35,2	70,4	29,6	—	—	
		Веснер, песок	50,0	—	—	12,4	3,6	34,0	68,0	32,0	—	—	
		Berea " "	50,0	—	—	11,7	3,1	35,2	70,4	29,6	—	—	
	Вирджиния	Big Jij., песок	То же	50,0	—	—	12,4	2,2	35,4	70,8	29,2	—	—
			Big Jij., песок	50,0	—	—	6,4	3,8	39,8	79,6	20,4	—	—
	Пенсильвания	Hundredfoot, песок	Fourth	50,0	—	—	13,8	3,6	32,6	65,2	37,8	—	—
			Third	50,0	—	—	14,4	2,8	32,8	65,6	37,4	—	—
Bowlder			48,19	0,13	1,68	38,41	—	11,59	23,18	73,46	—	3,36	
Калифорния	Sespe	То же	49,96	—	0,01	3,16	1,85	44,98	89,97	9,94	—	0,08	
		То же	49,96	—	0,01	3,16	1,85	44,98	89,97	9,94	—	0,08	
Румыния	—	—	49,99	—	0,01	6,28	3,16	40,56	81,12	18,86	—	0,02	

Нефтяные воды Германии (Гейдельберг) носят своеобразный характер но там нефтяные месторождения резко отличаются от таковых других стран.

Кроме хлоркальциевых вод, в нефтяных месторождениях встречаются воды с очень высокой первой и второй щелочностью. В то время как первые воды обычно приурочены к продуктивным и вышележащим горизонтам нефтяных месторождений, щелочные воды встречаются в нижележащих горизонтах. Гидрогеологи устанавливают даже следующее правило: «По мере увеличения стратиграфической глубины залегания водоносного горизонта, минерализация его вод понижается, а щелочность возрастает» (В. А. Сулин). В водах Балаханских промыслов щелочность вод ярко проявляется уже в горизонтах балаханской свиты и продолжается до подкирмакинской свиты включительно. Таким образом, можно сказать, что щелочность свойственна водам нижних горизонтов нефтяных месторождений. Это интересное явление заслуживает специального рассмотрения. Соляной состав и характеристики по Palmer щелочных вод нефтяных месторождений приведены в табл. 67. Для сравнения в табл. 68 приведены результаты анализа некоторых минеральных вод.

Среди щелочных вод нефтяных месторождений (табл. 67) некоторые отличаются низким удельным весом (слабой минерализацией) и совершенно своеобразным по сравнению с нефтяными водами соляным составом. Так, вода Бинагадов из VI горизонта (№ 6) имеет уд. вес 1,00° В,

Таблица 67

№ п/п	Нефтяное место- рождение	Район	Горизонт	Уд. вес, %В	Проценты эквивалентов						Характеристики по Palmer			
					Cl	SO ₄	CO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂
1	Азербайджан	Балаханы	Продуктивная толща	6,4	44,69	—	5,31	0,98	1,07	47,95	89,38	—	6,52	4,10
2			IX горизонт	3,0	36,66	—	13,34	0,33	0,33	49,34	73,22	—	25,36	1,32
3		Бинагады	Верхнекирмакинский горизонт	2,6	23,51	—	27,00	0,28	0,87	48,85	46,00	—	51,70	2,30
4			Нижнекирмакинский горизонт	2,3	34,22	—	15,78	0,24	2,18	47,58	68,44	—	26,34	4,98
5			Понтическая вода	10,6	47,59	—	2,41	0,23	1,03	48,74	95,18	—	2,30	2,52
6			VI горизонт	1,0	33,18	10,06	6,76	1,12	2,24	46,64	86,48	—	6,80	6,72
7			VIII горизонт	16,4	46,11	0,56	3,33	0,04	0,04	49,92	93,34	—	6,50	0,16
8			Понтическая вода	14,4	49,13	0,03	0,79	0,13	0,33	49,54	98,42	—	1,04	0,54
9	Дагестан	Нефтечала	Чокракско-спиралисовый	2,3	44,32	—	5,69	0,28		48,72	88,4	—	7,4	4,0
10			То же	0,4	0,32	10,34	39,09	4,84		43,83	22,0	—	65,6	12,4
11			То же	0,2	0,42	19,92	29,66	4,53		38,38	40,68	—	37,28	22,04
12	Грозный	Новогрозненский	Верхн. вода	1,0	44,8	—	5,2	0,8	1,3	47,9	89,6	—	6,2	4,2
13			I горизонт	0,7	39,8	—	10,2	0,9	1,5	47,6	79,6	—	15,6	4,8
14	Сахалин	Оха	3 горизонт	0,3	7,4	0,4	42,2	0,9	1,3	47,8	15,6	—	80,0	4,4
15			6 горизонт	1,8	27,7	0,2	22,1	0,2	0,5	49,3	55,8	—	42,8	1,4

№ п/п	Район	Горизонт	Уд. вес, °В	Проценты эквивалентов						Характеристики по Palmer			
				Cl	SO ₄	CO ₃	Ca	Mg	Na	S ₁	S ₂	A ₁	A ₂
1	Грозненский	Спанио-донинтеловый	0,15	10,51	13,77	25,72	0,30	—	49,70	48,56	—	50,84	0,60
2			0,12	11,65	15,45	22,90	0,82	—	49,18	54,20	—	44,16	1,64
3	Сев. Кавказский	—	0,12	5,49	28,66	15,85	6,47	—	43,53	68,30	—	18,76	12,94
4			0,7	19,65	Следы	30,35	2,73	1,97	44,55	39,30	—	51,20	9,50
5			2,0	48,43	—	1,57	1,27	1,67	47,33	94,60	2,25	—	3,15
6	Кубано-Черноморский	—	0,2	19,95	0,58	28,68	0,68	0,28	49,03	41,00	—	57,00	1,95
7			3,0	48,15	—	1,85	0,90	0,78	48,32	96,32	—	0,32	3,36
8	Черноморский	—	1,2	45,44	0,89	3,67	5,52	3,66	40,82	81,64	11,02	—	7,34
9			2,0	47,10	—	2,90	1,90	9,20	38,90	77,80	16,40	—	5,80
10			2,0	47,10	0,10	2,64	1,89	3,03	45,08	90,16	4,56	—	5,28
11	—	—	0,3	48,15	—	1,85	0,90	0,78	48,32	96,32	—	0,32	3,36

содержит много сульфатов (10%) и сравнительно мало кальция и магния (1,12 и 2,24%); первая и вторая щелочности этой воды равны и сравнительно малы (6,8%).

Вода Каякента из чокракско-спирялисовых слоев (№ 10) также показывает низкий удельный вес (0,40° В), высокое содержание сульфатов (10,34%), очень высокое содержание карбонатов (39%); первая щелочность у этой воды высока (65,6). Вода Каякента из тех же слоев (№ 11) имеет еще более низкий уд. вес (0,2° В), так же мало, как и предыдущая, содержит хлора (0,42%), показывает высокое содержание сульфата (19,92%) и относительно мало кальция и магния (4,53% вместе); при высокой первой щелочности (37,3) вода имеет значительной величины вторую щелочность (22,04).

От этих вод резко отличаются щелочные воды нефтяных месторождений Сахалина. Вода Оха из 3-го горизонта (№ 14) при низком содержании сульфатов (0,4%) и хлора (7,4%) показывает очень высокую первую щелочность (80,0). Вода того же месторождения, но из 6-го горизонта (№ 15), отличается от предыдущей заметным содержанием хлора (27,7%) и более низким содержанием карбонатов (22%); сульфатов эта вода практически не содержит; она отличается также и низким содержанием кальция (0,2%) и магния (0,5%).

Рассмотренные воды являются типичными минеральными водами, из которых бинагадинская (№ 6) и две каякентских (№ 10 и 11) должны быть отнесены к сульфатно-карбонатным; сахалинская из 3-го горизонта (№ 14) — к карбонатным и сахалинская из 6-го горизонта (№ 15) к хлоридно-карбонатным. Необходимо особо отметить низкое содержание щелочноземельных металлов в водах № 15 и 6, хотя соляной состав их (значительное содержание хлоридов) позволяет ожидать реакции обмена пермутитового характера, если бы к тому представился случай; но эти воды, очевидно, не встретили на своем пути таких пород, которые способны к реакции обмена.

К хлоридно-карбонатным щелочным водам должны быть отнесены также воды Балаханов (№ 1, 2 и 3), вода Бинагадов (№ 4) из нижнекирмакинского горизонта, вода Каякента (№ 9) и воды Новогрозненского месторождения (№ 12 и 13). Две последние воды с очень низким удельным весом могут быть признаны минеральными; но уже вода Каякента (№ 9) носит на себе явные следы примеси нефтяных вод, характеризующихся высоким содержанием хлоридов и отсутствием сульфатов. Еще более сказалось влияние примеси нефтяных вод на соляном составе вод Балаханов (№ 1, 2 и 3); при этом замечается следующая правильность: чем больше удельный вес воды, т. е. чем больше примесь нефтяных вод,

тем выше содержание хлоридов и тем ниже содержание карбонатов. То же самое надо сказать и относительно воды Бинагадов из нижнекирмачинского горизонта (№ 4) и особенно относительно понтической воды Бинагадов (№ 5) с довольно большим уд. весом (10° В). Все перечисленные воды также отличаются низким содержанием кальция и магния и соответственно низкой второй щелочностью и нулевой второй соленостью; очевидно, и эти воды не встретили в стратиграфически глубоко лежащих горизонтах таких пород, которые способны к реакциям обмена пермутитового характера.

Вышеприведенные характеристика и подразделение щелочных вод находят свое обоснование и в аналитических данных для минеральных вод табл. 68. Типичные минеральные воды отличаются низким уд. весом (от 0,12 до 0,7) и являются либо сульфатно-карбонатными (№ 1, 2, 3), либо хлоридно-карбонатными (№ 4, 6). Воды грозненская № 5 и кубано-черноморская № 7, обладающие довольно высоким уд. весом (2° и 3° В) и не содержащие сульфатов, содержат примесь нефтяных вод глубинного залегания; они бедны щелочноземельными металлами и имеют низкую (2,25) или нулевую вторую соленость, а также низкие величины второй щелочности. Наконец, черноморско-кубанская вода № 9, обладающая значительной величиной второй солености и второй щелочности, несомненно, представляет смесь глубинной хлоридно-карбонатной щелочной воды с нефтяной, подвергавшейся миграции и успевшей сделаться хлоркальциевой вследствие реакции обмена пермутитового характера. Таким образом, и минеральные глубинные воды отличаются низким содержанием солей щелочноземельных металлов.

Если принять во внимание все сказанное выше относительно типичных нефтяных вод из глубоких горизонтов и только что сделанное заключение о щелочных водах нефтяных месторождений, то можно с еще большим основанием утверждать, что нефтяные воды, а вместе с ними и нефти мигрировали, т. е. что нефти и непосредственно с ними соприкасающиеся хлоркальциевые воды находятся в местах вторичного залегания; этот же последний вывод позволяет предположить, что нехлоркальциевые нефтяные воды и щелочные воды смешанного характера залегают если не в местах образования нефти, то во всяком случае близко к ним.

Все сделанные выше выводы могут быть подвергнуты экспериментальной проверке; в этом и заключается преимущество нового направления в изучении нефтяных месторождений. В качестве примера такой опытной проверки приводим результаты исследования осадочных пород из Ухтинского нефтеносного района. Цифровые данные этого исследования приведены в табл. 69, где даны также их литологические характеристики и определения палеонтолога В. В. Погоревича.

Как видно из данных для первых двух пород (глубины 70,0 и 90,0), новый метод приложим в той же мере к породам нефтяных месторождений, как и к породам, слагающим угольные бассейны. И в данном случае для глинистых пород пресноводного происхождения получены характерные коэффициенты солености — 2,0 и 0,6. Результаты же исследования трех других пород, представляющих морские образования по мнению палеонтологов Ухты и Воркуты, и содержащих типичную морскую фауну (*Spirifer*), привели к типичным пресноводным коэффициентам ($E_{Na}:E_{Ca}$); это показывает, что заведомо морские осадочные породы, приходившие в соприкосновение с нефтью, а следовательно, и с нефтяными водами, превратились в пресноводные, т. е. значительно повысили содержа-

Таблица 69

Порода	Скважина	Глубина залегания, в м	100 г породы отдали в раствор окиси кальция		100г породы поглотили окиси бария, в г	Окись бария в пересчете на окись кальция		$\frac{ENa}{ESa}$	Происхождение породы по определениям геологов
			г	ESa		г	EBa		
Глина темно-коричневая тонко-сланцеватая. Пестроцветный горизонт под пластом А	236	70,0	0,090	3,2	0,7490	0,273	9,7	2,0	Морского происхождения — по определениям ЦНИЛ; пресноводная — по определению В. В. Погоревича, нашедшего в породе <i>Ostracoda</i>
Глина темно-коричневая под кровлей пласта А	236	90,0	0,150	5,3	0,6630	0,242	8,6	0,6	Морского происхождения — по определениям ЦНИЛ; пресноводная — по В. В. Погоревичу, нашедшему в породе обрывки флоры и обломки панцирных рыб
Глина зеленовато-серая. Подошва пласта А	236	116,0	0,150	5,3	0,8930	0,326	11,6	1,2	Морского происхождения по данным ЦНИЛ и В. В. Погоревича, нашедшего в породе <i>Spirifer</i> sp. и пелиципеды
Глина зеленовато-серая. Под пластом А	236	120,0	0,170	6,0	0,5780	0,211	7,5	0,25	Морского происхождения — по данным ЦНИЛ и В. В. Погоревича, нашедшего в породе <i>Spirifer</i> , <i>Leda</i> , <i>Productella</i> (?)
Глина зеленовато-серая, песчаная. Кровля II пласта	236	148,0	0,180	6,4	0,6570	0,239	8,5	0,30	Морского происхождения — по данным ЦНИЛ и В. В. Погоревича, нашедшего в породе <i>Lingula</i> sp. и <i>Leda</i> sp.

ние пермутируемого кальция и соответственно понизили содержание пермутируемого натрия; эти породы как раз и оказались подошвой и кровлей нефтяного пласта.

Такое изменение величины коэффициента солености могло произойти только вследствие реакции этих пород с ухтинской нефтяной водой, которая, как мы видели выше, является типичной хлоркальциевой бессульфатной водой. Это обстоятельство показывает, что нефть Ухты находится в месте вторичного залегания; такой вывод находится в полном согласии с заключением геологов.

Изменение коэффициента солености рассматриваемых пород из морского в пресноводный вполне убедительно говорит также о том, что нефтяная вода пришла в место вторичного залегания нефти уже содержащей хлористый кальций, так как в противном случае она не изменила бы коэффициента морских глинистых пород; наоборот, она пресноводным породам сообщила бы в этом случае характер морских образований, заменив в них значительную часть пермутируемого кальция на натрий. Следовательно, нефтяная вода Ухты приобрела хлористый кальций во время миграции; в этом теперь не может быть сомнения. А если это так, то широко поставленным исследованием пород, слагающих нефтяные и прилегающие к ним районы, мы можем установить и пути, по которым двигалась нефть из места первичного залегания во вторичное.

Приведенных наблюдений мало еще для окончательных выводов, но их вполне достаточно для того, чтобы иметь основание проектировать широкую постановку исследования осадочных пород нефтяных месторождений новым методом и в новых направлениях.

Одним из таких новых направлений должно быть исследование грязевых вулканов в целях обнаружения мест первичного залегания нефтей. Эти места должны находиться между двумя водо- и газонепроницаемыми глинистыми породами пелитового характера; это вполне понятно с точки зрения геологии и химии. Эти породы, найдящиеся долго в соприкосновении с морской водой, должны были утратить свою способность к реакциям обмена с поваренной солью вследствие отсутствия в их составе пермутируемого кальция, что легко может быть установлено при химическом испытании их. Ставя таким образом вопрос о местах образования и первичного залегания нефтей, мы прежде всего должны обратить внимание на грязевые вулканы, которые всегда бывают приурочены к нефтяным месторождениям. Далеко не всегда нефтяные месторождения бывают связаны с грязевыми вулканами, но это обстоятельство не должно нас удерживать от систематического ведения исследований в этом направлении; ведь и нефть далеко не всегда и далеко не во всех нефтяных месторождениях выходила на поверхность; в одних случаях она могла выбиться на дневную поверхность и образовывать значительные пространства закированных песков, в других случаях такие выходы оказались невозможными. Точно так же и деятельность грязевых вулканов в одних месторождениях нефти проявляется ярко, в других ее совсем не заметно, в третьих — грязевые вулканы могут находиться в погребенном состоянии, подобно погребенным куполообразным структурам. Детальное исследование соляного состава вод грязевых вулканов и способности к реакциям обмена пермутитового характера самой гязи позволит получить совершенно определенное решение поставленной задачи в ту или иную сторону.

Если окажется, что вода грязевого вулкана не содержит солей кальция, а сама грязь не содержит кальция, способного обмениваться на нат-

рий при реакции с поваренной солью, что заранее можно утверждать, а наоборот, показывает ярко выраженную способность поглощать из раствора кальций в обмен на натрий, то вопрос о происхождении этой грязи становится ясным. Вместе с этим станет ясным и вопрос о роли газового давления при миграции нефти. Таким путем будет установлено развитие высоких давлений газов в местах образования нефтей, а это имеет огромное значение для построения теории происхождения нефти. Исследование этого вопроса приведет также к ряду выводов, имеющих большое практическое значение.

Из всего вышеизложенного ясно, что до настоящего времени и теперь мы черпаем нефть, находящуюся в местах вторичного залегания; мест первичного залегания нефти мы не знаем и не эксплуатируем. Представляется, однако, мало вероятным предположение, что нефть всюду на земном шаре ушла из мест первичного залегания; будет более вероятным предположить, что в некоторых случаях нефть осталась в местах первичного залегания, но мы не умеем еще отыскивать такие нефтяные месторождения, а между тем среди них могут быть очень богатые. В этих случаях по ряду причин не создались условия, благоприятствующие миграции нефти из мест первичного залегания; говоря языком геологов, мы можем сказать, что в этих случаях не образовались структуры, в которых обычно скопится мигрировавшая нефть, и при их образовании не возникли сбросовые трещины, которые явились бы путями для миграции нефти. Сама собой приходит мысль, что образование определенных структур в предгорьях Кавказа, Карпат, Скалистых гор, Апалачской возвышенности и т. д. необходимо было не для накопления там материнского вещества нефтей и его дальнейшего превращения, а лишь для создания путей, по которым могла мигрировать нефть. Вполне возможно, что мы найдем промышленные залежи нефти вдали от горных цепей, но уже в местах первичного залегания; возможно также, что из этих буровых скважин за нефтью последует грязь и солевая вода, не содержащая среди своих солей хлористого кальция. Но мы должны научиться искать такие места, чтобы создавать там нашими буровыми скважинами те пути для перемещения нефти, которых не создала природа.

Все сказанное в настоящей главе позволяет утверждать, что исследование естественных вод и оценка получаемых при этом результатов с новой точки зрения может дать очень ценные указания геологам, ведущим разведку на нефть.

Ввиду большого научного и практического значения этого вопроса мы еще раз вернемся к нему в конце последней главы.

Глава VII

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ, В КОТОРЫХ НАХОДИЛИСЬ ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ В ТЕЧЕНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРИОДОВ

Основные положения коллоидной химии позволяют предвидеть, что все глинистые породы, содержащие оводненные гели, при нагревании даже в течение сравнительно короткого времени, измеряемого днями и тем более месяцами, должны заметным образом менять свои свойства, и притом менять не обратимо; в течение больших промежутков времени, измеряемых годами, некоторые из таких изменений могут происходить и при обыкновенной температуре. Гели, охлажденные значительно ниже нуля (от -10 до -20°), также заметно и притом необратимо меняют некоторые свои свойства. К числу таких свойств гелей должны быть отнесены: 1) способность набухать в жидкой воде, 2) способность адсорбировать пары воды, 3) адсорбировать растворенные в воде вещества, в том числе органические красители и 4) даже способность к реакциям обмена пермутитового характера; изменение последней способности может происходить только при нагревании. Для химика все это не подлежит сомнению и является фактом, а не выводом или теоретическим построением.

Из сказанного с несомненностью следует, что при нагревании или замораживании пород в течение таких промежутков времени, которые измеряются столетиями и тем более тысячелетиями, все указанные изменения должны доходить до конца, а потому все глинистые породы, подвергавшиеся нагреванию в течение геологических периодов хотя бы до 100° , а тем более выше 100° , должны были утратить всякую способность к реакциям обмена пермутитового характера, а также способность адсорбировать пары воды, растворенные в воде вещества, и способность набухать. Глинистые породы, подвергавшиеся охлаждению ниже нуля, должны были снизить свою способность сорбции, не меняя в то же время своей способности к реакциям обмена пермутитового характера. Таким путем мы получаем возможность определять максимальную температуру, до которой порода нагревалась в течение геологических периодов, и минимальную температуру, до которой порода охлаждалась в минувшие времена.

Если мы путем лабораторных опытов установим, что при некоторой температуре в течение короткого промежутка времени, измеряемого днями, глинистая порода заметно изменила свои свойства, в том числе и свою способность к реакциям обмена пермутитового характера, то это наблюдение дает нам право утверждать, что за все время своего существования данная порода никогда не нагревалась до этой температуры. Повторяя опыты с той же породой при более низких температурах, мы в конце концов найдем ту максимальную температуру, при которой порода сохранит свои свойства; эта температура и является тем пределом, выше которого порода никогда не нагревалась в течение геологических периодов. Опыты показали, что мы действительно можем найти эту температурную точку.

В этом случае речь идет не о точных измерениях, которые по суще-

ству и не требуются. Геологи давно уже утверждают, что превращение (метаморфизм) бурых углей в каменные произошло под влиянием нагревания до 300—350° вследствие опускания угленосной толщи на большую глубину. При этом говорят только о нагревании угольного пласта и совершенно не интересуются, что должно было произойти с глинистыми почвой и кровлей того же пласта, которые обязательно нагрелись бы до той же температуры, что и уголь, во всяком случае на контакте. А между тем для химика не подлежит никакому сомнению, что глинистая порода при этих условиях утратила бы без остатка всю свою коллоидную реакционную способность; она потеряла бы способность сорбировать водяной пар, растворенные в воде вещества и обменивать свои катионы на катионы водного раствора. При такой постановке вопроса даже грубые определения имеют вполне определенную научную ценность.

Установить же для глинистой породы предельную температуру, до которой она нагревалась после своего отложения, не так уж трудно; надо только найти для этой породы опытным путем величину ее сорбционной и обменной способностей в естественном состоянии и после нагревания до заданной температуры, чтобы узнать ее прошлую историю; если порода понизила указанные способности после нагревания, то это значит, что в прошлом она не нагревалась до этой температуры.

Для этих опытов измельченную породу, пропущенную через сито с отверстиями в 1 мм, вводят в реакцию с раствором хлористого бария для установления ее обменной способности; для этой же породы определяется сорбционная способность по отношению к растворенным красителям. Одновременно измельченную породу помещают в железные трубки, закрываемые гайками на газовой резьбе с асбестовыми прокладками; трубки наполняются породой с утрамбовыванием доверху и завинчиваются. При правильной постановке опытов трубки до насыпания породы следует наполнить азотом¹. Наполненные трубки нагревались в воздушной бане до 130—145° в течение определенного промежутка времени, после чего содержимое их исследовалось обычным путем на способность к реакции обмена пермутитового характера и на сорбционную способность по отношению к растворенным красителям.

Для первого опыта был взят аргиллит из скв. К-232 глуб. 433,2—435,7 м; это почва угольного пропластка М (мощность 0,10 м) — контакт 432,02 и одновременно кровля угольного пропластка с мощностью 0,17—контакт 485,0. В этом аргиллите палеонтологом В. В. Погоревичем была найдена пресноводная фауна *Anthraconauta* exgr. *Phillipsi*, *Anthraconauta* sp. (?), *Palaeomutella* и крылышки насекомых; по этим признакам аргиллит надо отнести к образованиям пресноводных бассейнов с застойной водой; естественно, аргиллит дал повышенную величину коэффициента $ENa : ECa$.

1. Аргиллит в естественном состоянии. 100 г породы поглотили 0,8590 г ВаО (11,2 м-экв.), что отвечает 0,314 г СаО, и отдали в раствор 0,054 г СаО (1,9 м-экв.).

$$ENa : ECa = 4,9.$$

Аргиллит, нагретый до 135—140° в течение 80 часов. 100 г породы поглотили 0,7490 г ВаО (9,7 м-экв.), что отвечает 0,273 г СаО, и отдали в раствор 0,064 г СаО (2,2 м-экв.).

¹ Я не имел возможности провести эти опыты в атмосфере индифферентного газа; однако нет оснований думать, что в выбранных условиях опыта порода меняла свои свойства под влиянием окисления по следующим соображениям: 1) цеолитоиды, состав которых может быть выражен общей формулой: $n Al_2O_3 (Fe_2O_3) m SiO_2 \left\{ \begin{matrix} Ca \\ Na \end{matrix} \right. \cdot p H_2O$, не содержат способных окисляться составных частей; 2) количество кислорода в трубках, вмещавших 100 г породы (объем 40 мл), не превышало 2 мл, так как объем пор составлял максимум 25% общего объема трубки.

$E_{Na} : E_{Ca} = 3,4$.

Аргиллит, нагретый до 135—140° в течение 230 часов. 100 г породы поглотили 0,7400 г ВаО (9,6 м-экв.), что отвечает 0,270 г СаО, и отдали в раствор 0,066 г СаО (2,3 м-экв.).

$E_{Na} : E_{Ca} = 3,2$.

Аргиллит, нагретый до 135—140° в течение 350 часов. 100 г породы поглотили 0,6960 г ВаО (9,0 м-экв.), что отвечает 0,254 г СаО, и отдали в раствор 0,066 г СаО (2,3 м-экв.).

$E_{Na} : E_{Ca} = 2,9$.

Эти опыты ставят вне всяких сомнений способность глинистых пород менять свои свойства под влиянием нагревания до сравнительно низкой температуры (140°). Если данный аргиллит изменил свою способность к реакциям обмена пермутитового характера под влиянием весьма непродолжительного, с геологической точки зрения, нагревания до 140°, то не подлежит никакому сомнению, что в течение геологических периодов этот аргиллит никогда не нагревался не только до 300—350°, но даже до 140°, в противном случае он совершенно утратил бы свою способность к реакциям обмена. Этот аргиллит является в одно и то же время кровлей и почвой двух тонких пластов каменного угля, залегающего в воркутской угленосной толще. Если бы для образования каменных углей требовалось нагревание пластов до 300—350°, как думают геологи, то вместе с пластом угля должны были нагреться до той же температуры кровля и почва пласта, по крайней мере на контакте, вне зависимости от того, под влиянием каких факторов произошло это нагревание угольного пласта. Мы теперь имеем прямое доказательство, что ни почва, ни кровля пласта М никогда не нагревалась до 130—140°; следовательно, и сами пласты никогда не нагревались до этой температуры. А раз это так, то все чисто спекулятивные, ни на чем не основанные, но со многими нам известными фактами находящиеся в явном противоречии¹ соображения геологов о «метаморфизме» углей под влиянием нагревания до 300° должны быть навсегда оставлены.

Для следующих опытов была взята почва IV пласта из шахты 8 у самого контакта с углем; это аргиллит пресноводного происхождения, как это устанавливается на основании палеонтологических наблюдений и результатов химического исследования.

II. Аргиллит в естественном состоянии. 100 г породы поглотили 0,7780 г ВаО (10,1 м-экв.), что отвечает 0,284 г СаО, и отдали в раствор 0,064 г СаО (2,3 м-экв.).

$E_{Na} : E_{Ca} = 3,4$. 1 г аргиллита сполна обесцвечивал 10 мл 0,1%-ного раствора кристаллфиолета.

Аргиллит, нагретый до 145° в течение 190 часов. 100 г породы поглотили 0,6200 г ВаО (8,1 м-экв.), что отвечает 0,226 г СаО, и отдали в раствор 0,064 г СаО (2,3 м-экв.). $E_{Na} : E_{Ca} = 2,1$. 1 г аргиллита не обесцветил 10 мл того же раствора кристаллфиолета, концентрация раствора упала до 0,0015%.

Аргиллит, нагретый до 145° в течение 310 часов. 100 г породы поглотили 0,6140 г ВаО (8,0 м-экв.), что отвечает 0,223 г СаО, и отдали в раствор 0,070 г СаО (2,5 м-экв.). $E_{Na} : E_{Ca} = 2,2$. 1 г аргиллита не обесцветил 10 мл того же раствора кристаллфиолета².

¹ Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти, глава VI. Изд. 3, М., 1937.

² В моем распоряжении не было колориметра, и я вынужден был ограничиться грубыми сравнениями окраски; мои опыты в этом направлении носят качественный характер.

Легко видеть, что опыты с аргиллитом из кровли IV пласта говорят с той же определенностью, что уголь этого пласта никогда не нагревался выше 140° , ибо кровля у самого контакта никогда не нагревалась до этой температуры. Этот же аргиллит был заморожен (в среднем до -10°) в течение 12 дней. 1 г замороженного аргиллита не обесцветил 10 мл того же раствора кристаллфиолета: концентрация упала до 0,02%; таким образом, замораживание сильнее понижает сорбционную способность аргиллита по отношению к раствору кристаллфиолета, чем нагревание до 140° . Результат этого последнего опыта убеждает нас, что кровля IV пласта в том месте, где была взята проба, никогда не охлаждалась до -10° , и действительно, проба была взята ниже горизонта вечной мерзлоты.

III. Для следующей серии опытов, в которых изучалось влияние нагревания и замораживания на свойства аргиллита, была взята кровля IV пласта шахты Капитальная из зоны вечной мерзлоты.

Аргиллит в естественном состоянии. 100 г породы поглотили 0,6140 г ВаО (8,0 м-экв.), что отвечает 0,223 г СаО, и отдали в раствор 0,060 г СаО (2,1 м-экв.). $ENa : ECa = 2,8$.

Аргиллит не обесцвечивал 0,1%-ного раствора кристаллфиолета; окраска упала до 0,002% (1 г аргиллита и 10 мл раствора красителя). Закиси железа, извлекаемой 20%-ной серной кислотой, аргиллит содержал количество, соответствующее 6,16 мл 0,1 н. раствора перманганата. Аргиллит содержал 1,65% воды¹, удаляемой при 120° .

Аргиллит в замороженном состоянии (от -10 до -20°). 100 г породы поглотили 0,6260 г ВаО (8,1 м-экв.), что отвечает 0,228 г СаО, и отдали в раствор 0,060 г СаО (2,1 м-экв.). $ENa : ECa = 2,8$.

Промороженный аргиллит показал ту же сорбционную способность к кристаллфиолету: концентрация упала до 0,002%. Закиси железа в тех же условиях аргиллит содержал количество, отвечающее 6,06 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120° , аргиллит содержал 1,68%.

Аргиллит, нагретый до 145° в течение 200 часов. 100 г породы поглотили 0,5570 г ВаО (7,2 м-экв.), что отвечает 0,203 г СаО, и отдали в раствор 0,060 г СаО (2,1 м-экв.). $ENa : ECa = 2,4$.

Нагревание едва заметно снизило сорбционную способность аргиллита по отношению к раствору кристаллфиолета. Закись железа в тех же условиях отвечала 5,94 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120° , было 1,18%.

Аргиллит, нагретый до 145° в течение 200 часов и замороженный в тех же условиях. 100 г породы поглотили 0,5870 г ВаО (7,6 м-экв.), что отвечает 0,214 г СаО, и отдали в раствор 0,060 г СаО (2,1 м-экв.). $ENa : ECa = 2,5$.

Нагревание и замораживание также едва заметно снизило сорбционную способность аргиллита по отношению к раствору кристаллфиолета. Закись железа в тех же условиях отвечала 5,87 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120° , было 1,12%.

Из этих результатов следует с несомненностью, что нагревание аргиллита до 145° меняет его свойства в том направлении, как это можно предвидеть на основании учения о гелях, замораживание же не меняет свойств аргиллита. Отсюда следует, что аргиллит из кровли IV пласта шахты Капитальная никогда не нагревался до 145° , но основательно промерзал.

¹ В каждой серии опытов естественный, нагретый и замороженный аргиллиты одновременно выдерживались в совершенно одинаковых условиях до постоянного веса (неправильные колебания в ту и другую сторону) и только после этого в них определялось содержание воды.

IV. Эта серия опытов проведена с аргиллитом из почвы **IV** пласта шахты Капитальная; образец взят из зоны вечной мерзлоты.

Аргиллит в естественном состоянии. 100 г породы поглотили 0,7330 г ВаО (9,5 м-экв.), что отвечает 0,267 г СаО и отдали в раствор 0,070 г СаО (2,5 м-экв.). $ENa : ECa = 2,8$.

Аргиллит не обесцвечивал раствора кристаллфиолета; концентрация красителя упала до 0,002%. Закись железа отвечала 5,50 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120°, было 1,12%.

Аргиллит, замороженный в течение 12 дней при температуре от -5° до -16° . Аргиллит показал ту же сорбционную способность по отношению к раствору кристаллфиолета. Закись железа отвечает 5,50 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120°, было 1,12%.

Аргиллит, нагретый до 145° в течение 200 часов. 100 г породы поглотили 0,6670 г ВаО (8,7 м-экв.), что отвечает 0,246 г СаО, и отдали в раствор 0,070 г СаО (2,5 м-экв.). $ENa : ECa = 2,5$.

Аргиллит показал ту же сорбционную способность по отношению к раствору кристаллфиолета. Закись железа отвечала 5,43 мл 0,1 н. раствора перманганата. Воды, удаляемой при 120°, было 0,68%.

Аргиллит нагрет до 145° в течение 200 часов и заморожен. 100 г породы поглотили 0,6670 г ВаО (8,7 м-экв.), что отвечает 0,246 г СаО, и отдали в раствор 0,070 г СаО (2,5 м-экв.). $ENa : ECa = 2,5$.

Аргиллит не изменил своей сорбционной способности по отношению к раствору красителя. Воды, удаляемой при 120°, было 0,66%.

V. Последняя серия опытов проведена с песчанистым алевролитом из кровли **III** пласта шахты Капитальная; образец взят из зоны вечной мерзлоты.

Алевролит в естественном состоянии. 100 г породы поглотили 0,5450 г ВаО (7,1 м-экв.), что отвечает 0,199 г СаО, и отдали в раствор 0,075 г СаО (2,6 м-экв.). $ENa : ECa = 1,7$. Воды удаляемой при 120°, алевролит содержал 1,19%.

Алевролит после промораживания. Воды, удаляемой при 120°, алевролит содержал 1,21%.

Алевролит, нагретый до 145° в течение 200 часов. 100 г породы поглотили 0,5120 г ВаО (6,6 м-экв.), что отвечает 0,187 г СаО, и отдали в раствор 0,130 г СаО (4,6 м-экв.). $ENa : ECa = 0,4$. Воды, удаляемой при 120°, было 0,78%.

Алевролит, нагретый до 145° в течение 200 часов и замороженный. Содержание воды, удаляемой при 120°, — 0,74%.

При всех четырех опытах алевролит показал одинаковую сорбционную способность по отношению к раствору кристаллфиолета.

Приведенные результаты показывают, что алевролит из кровли **III** пласта шахты Капитальная находился в замороженном состоянии, но никогда не нагревался до 145°.

Таким образом, наши опыты с почвами и кровлями каменноугольных пластов Воркутского бассейна дают вполне достаточно оснований утверждать, что угольные пласты здесь никогда не нагревались даже до 135°, а это в свою очередь позволяет нам совершенно отказаться от всяких разговоров на тему о метаморфизме углей. Вместе с этим приведенные опыты показывают, что изучение сорбционной способности глинистых осадочных пород позволяет устанавливать, подвергались ли эти породы замораживанию или нет; таким образом, химические исследования осадочных глинистых пород дают возможность найти границы распространения вечной мерзлоты даже в тех районах, где уже далеко прошла деградация промерзания.

Изучая влияние нагревания на свойства осадочных глинистых пород, мы в конце концов найдем такую температуру, при которой порода не будет менять своих свойств; это и будет та температура, выше которой порода не нагревается в течение геологических периодов. Таким образом, можно сказать, что в настоящее время мы обладаем геологическим термометром почти универсального характера; термометр этот основан на том положении коллоидной химии, что гели при изменении температуры меняют свои свойства необратимо.

Необходимость в таком термометре назрела давно, так как только таким путем мы сможем подвергнуть экспериментальной проверке ряд гипотез, построенных геологами и притом часто без достаточных оснований; к числу таких гипотез надо отнести, например, мнение, что глинистые осадочные породы, рыхлые при отложении, превратились в твердые плотные образования вследствие действия на них «горячих вод, богатых минерализующими веществами»¹; с помощью такого термометра можно будет внести ясность и в вопрос о метаморфизме осадочных пород.

¹ Э. Ог. Геология, т. 1, 7-е русск. изд., 1938, стр. 18.

Глава VIII

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВОРКУТСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В предшествующих главах достаточно убедительно доказано существование у глинистых пород способности к реакциям обмена пермутитового характера. Эта способность проявляется в лабораторных условиях в течение очень короткого времени и приводит, как мы видели, к изменению: 1) содержания пермутируемых катионов в самой породе и 2) соляного состава раствора, с которым порода была приведена в соприкосновение. Не подлежит сомнению, что глинистые породы должны менять свой состав и состав приходящих с ними в соприкосновение естественных вод, если они несут растворенные соли, в течение продолжительного времени даже в том случае, если поверхность соприкосновения мала, т. е. если вода течет только по трещинам в глинистых породах или же скользит по поверхности глинистой породы. Тем более должны были происходить подобные изменения в то время, когда глинистые породы были еще в довольно рыхлом состоянии и не успели еще превратиться в камнеподобные, плотные, водонепроницаемые образования.

Приведенные в главе IV результаты исследования большого числа пород, слагающих угленосную толщу Воркутского каменноугольного месторождения, показывают, что эти породы сохранили неизменными химические отпечатки тех условий, в которых они отлагались, так как выводы из данных химического исследования совпадают с выводами геологов, руководствующихся фаунистическими признаками. Это в свою очередь говорит, что глинистые породы Воркуты не приходили в соприкосновение с водами, содержащими в растворе такие количества (очень малые) солей, которые способны вызвать пермутирование глинистых пород. Этот вывод интересно проверить исследованием поверхностных и подземных вод Воркутского каменноугольного месторождения. Но так как в угольной толще этого месторождения нередко встречаются песчаники, которым в предыдущих главах было уделено слишком мало внимания, то необходимо несколько подробнее остановиться на их химических свойствах, прежде чем перейти к рассмотрению свойств местных вод.

Песчаники с карбонатным цементом в своем отношении к растворам солей и воде показывают ряд особенностей по сравнению с глинистыми породами. В то же время эти песчаники показывают и ряд отличий между собой как при действии на них соляной кислоты, так и при взаимодействии с растворами солей и водой. При действии разбавленной соляной кислоты песчаники отдают в раствор различные количества окисей металлов, как это видно из данных табл. 70. Особенно бросается в глаза разница в количествах окиси магния, переходящей в раствор; в связи с этим обстоятельством находится и различие между этими песчаниками в их отношении к воде.

При петрографическом анализе, результаты которого приведены в главе II, два песчаника также показали различие между собой.

Из скв. К-138 «крупнозернистый полимиктовый песчаник; размер зерен от 0,20 до 1,0 мм. Обломки угловатые и угловатоокатанные. Главными компонентами в составе породы являются кремнистые породы и кварц. В меньшем количестве встречаются обломки: микрокварцита, глинистой породы, порфирита, плагиоклаза и единичные зерна халцедона, эффузивной породы, глауконита. Цемент кальцитовый — контактовый». Второй

Т а б л и ц а 70

	Перешло в раствор в %		
	R ₂ O ₃	CaO	MgO
Рутениевый песчаник из скв. К-181	4,14	7,28	Следы
Песчаник из скв. К-432	11,30	6,60	0,18
» » » К-447	9,70	4,80	1,50
» » » К-138	5,70	15,40	4,00

песчаник из скв. К-447 глуб. 175,54 м петрографы характеризуют следующим образом: «мелкозернистый полимиктовый песчаник. Размер зерен от 0,1 до 0,3 мм. Обломки угловатые и угловатоокатанные. В составе зерен главное место занимают кремнистые обломки, порфириты, глинистые частицы и кварц. В меньшем количестве встречаются обломки полевого шпата, плагиоклаза, эффузивных пород, микрокварцита и халцедона. Единично встречены пластинки хлорита, обломки микромагматита и мергеля, размер которого достигает 1,3 мм, радиолярии, заполненные халцедоном. Цемент кальцитовый»¹.

Таким образом, песчаники из скв. К-447 и К-138 относятся к полимиктовым и содержат глинистые породы и полевые шпаты, которые уже могут обусловить реакцию обменного разложения с солями щелочных и щелочноземельных металлов; кроме того, песчаник из скв. К-138 содержит небольшое количество глауконита. Присутствие в песчанике этих компонентов делает возможным реакции обмена пермутитового характера. Необходимо обратить внимание и на следующее обстоятельство. Три изученные песчаника при обработке разбавленной соляной кислотой (табл. 70) отдают в раствор различные количества окиси магния: песчаник из скв. К-432 — 0,18%, т. е. почти нуль, песчаник из скв. К-447—1,5% и песчаники из скв. К-138 — 4,0%; в соответствии с этим первый песчаник не дает щелочной реакции при обработке дистиллированной водой, второй дает ясную щелочную реакцию, а третий — сильно щелочную реакцию. Из этого наблюдения необходимо уже сделать заключение, что приобретение дистиллированной водой и растворами поваренной соли щелочной реакции при взбалтывании с песчаниками обусловлено переходом в раствор карбоната магния. Результаты изучения отношения песчаников к растворам солей приведены в табл. 71.

Для дальнейшего выяснения процессов, происходящих при действии на песчаники воды и растворов поваренной соли, с песчаником К-138 были поставлены следующие опыты качественного характера. На одинаковые количества песчаника и в одинаковых условиях действовали одинаковыми объемами воды и растворов различных солей при взбалтывании. Пробирки с дистиллированной водой отстаивались очень медленно, пробирки с растворами солей кальция и бария отстаивались очень быстро, пробирки же с растворами поваренной соли в этом отношении занимали промежуточное

¹ Анализ произведен В. Н. Доминиковским.

место, причем более концентрированный раствор поваренной соли, естественно, вызывал более быстрое отстаивание. В каждую пробирку было прибавлено по три капли фенолфталеина.

Пробирка с водой показала сильно щелочную реакцию, которая держалась очень долго. Пробирки с растворами солей кальция с самого начала и до конца опыта показывали нейтральную реакцию, пробирки же с растворами хлористого бария в первый момент показали слабую щелочную реакцию, которая вскоре исчезла и больше не появлялась. Пробирки

Т а б л и ц а 71

Породы	100 г породы отдали в раствор поваренной соли CaO в г	100 г породы погло- тили из ра- створа гипса CaO в г	100 г поро- ды отдали в раствор бикарбона- та натрия CaO в г	100 г породы отдали дистиллированной воде CaO в г
Нижний рутенневый песчаник из скв. К-181	0,038	0,000	Следы	0,026
Песчаник из скв. К-432 (глуб. 23,45 м)	0,080	0,018	—	Реакция нейтраль- ная
Песчаник из скв. К-447	0,075	0,086	—	Реакция щелочная
Песчаник из скв. К-138	0,0525	—	—	Реакция ярко ще- лочная

с растворами поваренной соли показали щелочную реакцию, которая постепенно слабела и, наконец, исчезла, причем в пробирке со слабым раствором поваренной соли щелочная реакция исчезла раньше. Наконец, и в пробирке с дистиллированной водой щелочная реакция исчезла через 18—20 дней. Все эти явления находят свое объяснение.

В первый момент действия на песчаник воды или водных растворов солей растворяется некоторое количество карбоната магния, который подвергается гидролизу, что и вызывает появление щелочной реакции. В случае нахождения в растворе солей кальция или бария карбонат магния немедленно реагирует с ними, что приводит к образованию нейтральных практически нерастворимых карбонатов кальция или бария и нейтральных же солей магния, чем и объясняется то обстоятельство, что в этих случаях щелочная реакция или совсем не появляется (гипс и хлористый кальций) или же появляется на короткий момент (хлористый барий). При действии раствора поваренной соли появляется яркая щелочная реакция, которая исчезает лишь постепенно, так как соли кальция появляются в растворе лишь постепенно, в результате реакции обмена между породой и поваренной солью. Но в водном растворе щелочная реакция исчезает с течением времени; при этом глинистые частицы остаются окрашенными в розовый цвет еще некоторое время после того, как водный раствор сделался нейтральным. Это показывает, что получившийся в результате гидролиза карбоната гидрат окиси магния вначале сорбируется глинистыми частицами, затем вступает с ними в какую-то химическую реакцию, что и обуславливает окончательный переход щелочной реакции в нейтральную.

Резюмируя результаты всех опытов с породами, слагающими воркутскую угленосную толщу, мы должны прийти к выводу, что при действии на эти породы естественных вод могут иметь место реакции:

1) прямого растворения карбонатов щелочных металлов и магния (эта реакция играет подчиненную роль);

2) реакция обмена кальция породы на натрий раствора (необратимая реакция обмена);

3) реакция обмена пермутитового характера с переходом в раствор кальция при значительных содержаниях солей натрия в водах;

4) реакция обмена пермутитового характера с переходом в раствор натрия при значительной концентрации солей кальция в воде и низкой концентрации солей натрия;

5) реакция осаждения вследствие взаимодействия солей кальция с карбонатами щелочных металлов и магния (реакция не играет заметной роли);

6) реакции сорбции породой или одним из ее компонентов находящегося в растворе гидрата окиси магния, образующегося при гидролизе карбоната;

7) реакция сорбированного гидрата окиси магния с сорбировавшей его породой или с одной из ее составных частей;

8) реакция 6 может быть причиной появления в воде небольших количеств свободной углекислоты, которая в свою очередь, будет реагировать с породами и извлекать из них окиси щелочных металлов или же карбонат кальция (существенного значения эта реакция не имеет).

Из всех перечисленных реакций только первая указывалась в литературе в качестве фактора, способного изменять соляной состав подземных вод.

Все эти реакции протекают в природе в известной последовательности, в зависимости от того, какого характера подземная вода и с какой породой приходит в соприкосновение. Скорость этих реакций также должна меняться в широких пределах в зависимости от величины поверхности соприкосновения подземной воды с породой, каковая величина в свою очередь определяется тем обстоятельством, фильтруется ли вода через водопроницаемую породу (супесь) или же она только скользит по водонепроницаемой породе (глина, глинистый сланец). В первом случае поверхность соприкосновения воды с породой очень велика, и процесс изменения соляного состава вод должен протекать очень быстро; во втором случае поверхность соприкосновения мала, и процесс этот протекает медленно. Однако в первом случае, вследствие быстрого фильтрования воды через водопроницаемую породу, время соприкосновения их непродолжительно, в то время как во втором случае передвижение воды по поверхности водонепроницаемой породы протекает медленно; иными словами, в первом случае реакции воды с породой природа предоставляет сравнительно небольшой срок, а во втором случае наоборот. Таким образом, все эти условия, компенсируя друг друга, в обоих случаях могут привести к одинаковым результатам.

Переходя к вопросу о влиянии пород, слагающих воркутскую угленосную толщу, на соляной состав подземных вод, мы должны прежде всего иметь в виду, что в данном случае мало приложимы, быть может, даже совсем неприложимы обычные представления геологов и геохимиков о ходе обогащения солями глубинных вод (воды нефтяных районов) с высоким содержанием солей. Если для таких вод вполне естественно допускать обогащение солями прежде всего путем растворения, так как эти воды могут встречать на своем пути отложения солей, легко растворимых в воде, то для подземных вод воркутской угленосной толщи такие процессы представляются мало вероятными, так как залежи солей, легко растворимых в воде, здесь не встречаются, а водопроницаемые породы этой толщи с небольшой сравнительно мощностью уже успели потерять все растворимые соли за время выщелачивания их водой в течение геологических периодов. Этим и объясняется очень низкая соленость подземных вод Воркутского бассейна. Своеобразный же состав солей некоторых подземных вод по сравнению с составом солей поверхностных вод вынуждает искать иного объяснения происхождению соляного состава этих вод. Чтобы найти рациональное объяснение происхождению соляного состава

подземных вод Воркутского каменноугольного месторождения, необходимо рассмотреть результаты анализа ряда поверхностных и подземных вод этого месторождения; соответствующие числа даны в табл. 72 (анализы произведены Мерзлотной станцией АН СССР).

Легко видеть, что соляной состав рек Воркуты и Юнь-Яги образовался вследствие реакции карбоната кальция с углекислотой, растворенной в воде; естественно поэтому, что эти воды характеризуются, по Palmer, высокими числами второй щелочности при низких числах для первой щелочности и первой солености. В этом отношении они показывают полное сходство с водами других рек (Миссисипи, Миссури, Сунжа, Чусовая, Усолка, Атрек) и пресноводных озер (Мичиган, Гурон, Онежское, Байкал). Низкое содержание хлоридов в водах рек Воркуты и Юнь-Яги исключает всякую возможность видеть причину солености в явлениях дополнительного растворения карбонатов кальция под влиянием растворенных в воде солей.

Подземные воды Воркутского каменноугольного месторождения — из скв. К-176, К-151, К-96, К-204, из шахты 1-2 (квершлаг 2 гор.), шахты 1-2 (8-я сев. лава I пласта), шахты 1-2 (квершлаг I гор., кровля V угольного пласта) — по своему соляному составу носят тот же характер; это воды с большими числами для щелочности и низкими числами для солености. Отличаются они от поверхностных вод высокими числами для первой щелочности и пониженными для второй; очевидно, содержащаяся в этих водах углекислота реагировала не с известняками, а с другими породами, содержащими полевые шпаты, которые и служили источником для образования щелочных карбонатов. Это и естественно, так как среди пород, слагающих воркутскую угленосную толщу, известняки не были отмечены.

Среди подземных вод особняком стоят воды из шахты I Капитальная (главный откатный квершлаг), шахты 1-2 (квершлаг I гор. — песчаник между IV и V угольными пластами), той же шахты коренной штрек VIII пласта I гор. и из той же шахты 1-2 южный коренной штрек IV пласта (канавка).

Эти воды показывают сравнительно высокое содержание хлоридов и сульфатов; последние могли образоваться вследствие окисления серы углей кислородом, растворенным в воде, но это возможно только в том случае, если воды проникли в шахту с поверхности и не успели потерять растворенного в них кислорода. Повышенное содержание в этих водах хлоридов, присутствие аммиака или азотистой кислоты и заметная окисляемость говорят за то, что эти воды загрязнены сточными водами поселка; следовательно, часть этих вод, во всяком случае, представляет дождевые, прошедшие четвертичные наносы, покрывающие угленосную толщу, и загрязнившиеся сточными водами поселка. На загрязнение подпочвенных вод в селениях можно встретить довольно частые указания в соответствующей литературе; так в «Общем мерзлотоведении»¹ мы находим следующее сообщение: «Следует также указать на повышение минерализации вод в селениях и городах (Газимурский завод, Якутск). Здесь появляются в верховодке хлористый натрий, азотная, азотистая кислоты, аммиак и другие продукты загрязнения». Особенный интерес представляет вода из канавки шахты 1-2²; эта вода также прошла почву поселка (2,06 NO₂') и захватила в раствор поваренную соль (78,1 мг Cl'); несмотря на сравнительно низкую концентрацию поваренной соли при прохождении этих вод через суглинки и супеси четвертичных отложений частично протекала реакция обмена, вода обогатилась солями кальция, среди которых оказался и хлористый кальций; эти

¹ М. И. Сумгин и др. М., 1940, стр. 249.

² Теперь эта шахта называется Восьмой.

Место взятия пробы	Положение водоносного горизонта	Время отбора пробы	Сухой остаток в мг на 1 л	В мг		
				Na	NH ₄	Ca
Пос. Воркута Р. Юнь-Яга, обн. № I, источник		15.III 1939 г.	192,0	41,6	0,0	67,3
		16.IX 1939 г.	140,0	15,9	0,0	58,2
		VIII 1940 г.	Не опр.	14,5	Не опр.	67,7
К-176	Надрутениевый и рутениевый песчаник (56—115 м)	12.I 1940 г.	" "	46,2	" "	108,6
К-151	Надрутениевый песчаник (32—76 м)	26.VIII 1940 г.	" "	175,6	" "	35,3
К-96	Песчаник между N ₅ и O (190 м)	XII 1937 г.	477,0	159,0	" "	24,3
К-204	Породы между IV и V угольными пластами	7.V 1939 г.	484,8	203,5	" "	4,0
К-126	Породы над первым и двойным пластами	9.II 1940 г.	880,0	569,4	0,0	10,4
К-53	Породы над первым пластом	XII 1936 г.	1406,0	654,1	Не опр.	12,0
Шахта 1-я Капитальная гл. откажный квершлаг	Песчаник между двойными и IV пластами	31.III 1940 г.	605,0	230,8	0,3	4,4
Шахта 1-2, квершлаг 2 гор.	Песчаник и алевролит над IV угольным пластом	13.III 1940 г.	515,0	197,5	0,3	6,0
Шахта 1-2, 8 сев. лава I пласта	Породы над I угольным пластом	9.V 1941 г.	422,0	138,1	0,0	17,0
Шахта 1-2, квершлаг I гор.	Песчаник между IV и V пластами	31.XI 1940 г.	493,0	83,4	0,6	41,7
То же	Кровля V угольного пласта	8.V 1941 г.	Не опр.	144,5	Не опр.	64,1
Шахта 1-2 кор. штрек VIII пласта I гор.	Проток из почвы VIII угольного пласта	8.V 1941 г.	561,0	21,8	0,0	114,2
Шахта 1-2, южн. кор. штрек IV пласта	Канавка	24.V 1941 г.	984	0,0	0,0	164,1

воды надо, следовательно, отнести в разряд хлор-кальциевых вод. Такой же характер носит и вода протока почвы VIII угольного пласта шахты 1-2 (коренной штрек VIII пласта I гор.).

Все вышеизложенное о подземных водах Воркутского каменноугольного месторождения позволяет установить и происхождение воды из скв. К-53. Вода эта характеризуется высоким числом для первой щелочности (66,1) и низким для второй (2,3), довольно высоким числом для первой солености (31,6) при нулевом значении второй солености. Несмотря на высокое содержание бикарбонатов (НСО₃ — 1034), вода содержит ничтожное количество кальций-иона (12,0 мг в 1 л) и совсем не содержит магний-иона; мало того, эта вода содержит сравнительно много хлор-иона (286 мг в 1 л), значительно больше (в четыре раза), чем вода из канавки шахты 1-2, и тем не менее содержание в ней кальций-иона близко к нулю. Не подлежит сомнению, что вода из скв. К-53 не встретила на своем пути ни суглинков, ни супесей, ни даже песчаников, так как в противном случае она обязательно обогатилась бы кальцием вследствие реакции обмена между поваренной солью, находившейся в растворе, и составными частями указанных пород. Лучшее доказательство этого поло-

Таблица 72

на 1 л						Окисля- емость в мг С ₂	Характеристика по Palmer				Глуби- на взя- тия проб в м
Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	CO ₂	NO ₂		A ₁	A ₂	S ₁	S ₂	
19,9	20,6	35,0	335,5	0,0	0,0	0,0	7,6	73,4	19,0	—	—
0,0	8,5	7,0	96,4	0,0	0,0	0,0	8,6	80,6	10,8	—	—
0,0	8,5	0,0	231,8	0,0	0,0	Не опр.	10,64	83,4	5,94	—	—
0,0	5,7	10,0	430,7	0,0	Не опр.	„ „	22,08	72,94	4,98	—	120,58
0,0	21,3	0,0	536,8	0,0	„ „	„ „	74,90	18,72	6,38	—	—
7,2	8,0	Следы	498,0	0,0	„ „	„ „	76,8	20,8	2,4	—	190,0
0,0	9,0	0,0	538,5	0,0	„ „	„ „	95,4	2,0	2,6	—	97,8
0,0	95,1	0,0	723,0	62,4	0,0	7,1	87,34	2,06	10,6	—	623,55
Следы	286,0	Следы	1034	Не опр.	0,0	Не опр.	66,1	2,3	31,6	—	384,78
0,0	56,1	0,0	468,5	37,2	0,2	0,25	82,48	2,14	15,38	—	—
0,0	17,0	27,0	418,5	37,2	0,1	7,9	84,98	3,36	11,66	—	—
5,04	10,6	15,0	406,3	0,0	0,0	1,60	74,28	17,34	8,38	—	9,23
					0,0	1,52	15,08	55,48	29,44	—	—
30,2	33,4	71,0	353,8	0,0							
Не опр.	44,7	145,0	317,2	0,0	Не опр.	Не опр.	21,10	39,76	45,14	—	—
50,0	28,0	203,0	355,0	0,0	0,0	1,76	—	53,74	8,76	37,50	—
70,6	78,1	447,0	152,5	0,0	2,06	Не опр.	—	17,7	—	82,3	—

жения можно видеть в результате анализа воды из родника за продовольственной базой рудника.

Вода этого родника образовалась из дождевой воды, которая прошла моренные суглинки и супеси, по сравнению с водами скважин из пермских отложений обогатилась хлор-ионом (159 мг в 1 л) и не успела еще достаточно обогатиться бикарбонатами (НСО₃' — 256 мг в 1 л против 320—350 мг в шахтных водах), но благодаря высокому содержанию хлористого натрия и соприкосновению с указанными породами она уже обогатилась кальций-ионом (108,14 мг в 1 л) и магний-ионом (49 мг в 1 л), между тем как вода из скв. К-53 при более высоком содержании НСО₃-иона (1034 мг в 1 л) и хлор-иона (280 мг в 1 л) почти не содержит кальций-иона.

Высокое содержание хлор-иона в воде из скв. К-53 по сравнению с таковым в водах из пермских отложений угленосной толщи (скв. К-176, К-151, К-96 и К-204) убеждает нас, что эта вода приходила в соприкосновение с другими породами и притом довольно продолжительное время. Следовательно, эта вода пришла издалека, минуя не только породы надугленосной, но и породы

угленосной толщи; она встретила на своем пути какую-то трещину; уже по этой трещине вода поднялась в угленосную толщу, где и была встречена скв. К-53. И действительно, эта скважина находится вблизи сброса, где и возможно присутствие трещины, по которой поднялась вода, найденная скв. К-53.

То же самое *mutatis mutandis* можно сказать и относительно соляного состава и происхождения воды из скв. К-126.

Для проверки этого вывода 100 г суглинка из скв. К-408, глуб. 24,16 — 21,73 м взбалтывались с 400 мл воды из скв. К-58 глуб. 633,51 м.

С таким же объемом этой воды взбалтывали 100 г песчаника из скв. К-447, глуб. 175,17—175,54 м. Вода из скв. К-158, по анализу Мерзлотной станции АН СССР, содержала 1156,6 мг в 1 л хлорида и имела обычную жесткость — 1,85 немецких градусов. 200 мл этой воды были выпарены в платиновой чашке до 50—40 мл; выпал небольшой осадок, по-видимому, карбоната кальция; после фильтрования к воде прибавлен раствор оксалата аммония; осадок не появился даже после продолжительного стояния.

После четырехдневного взбалтывания с указанными породами пробы воды по 100 мл после упаривания до 25—30 мл и фильтрования дали ясную реакцию на кальций с оксалатом аммония.

Через месяц после начала опыта пробы воды, находившейся в соприкосновении с песчаником и суглинком, без предварительного упаривания, а только после короткого кипячения и фильтрования давали яркую реакцию на кальций.

Эти опыты вполне убедительно доказывают, что естественные воды, содержащие щелочные хлориды и не содержащие солей кальция, вступают в реакцию обмена пермутитового характера с породами, слагающими угленосную и надугленосную толщи Воркутского бассейна. Следовательно, все воды из буровых скважин, содержащие хлориды щелочных металлов и не содержащие солей кальция, не приходили в соприкосновение с породами угленосной и надугленосной толщи.

Результаты изучения вод Воркутского каменноугольного месторождения позволяют сделать несколько интересных выводов относительно нефтеносности этого района. Вопрос о возможной нефтеносности Воркутского района трактуется уже несколько лет, причем теоретические представления о происхождении нефтей и условиях их залегания совершенно не принимаются во внимание при решении этого вопроса. Если рассматривать этот интересный и в практическом отношении важный вопрос все-сторонним образом и при этом исходить из современных представлений об условиях залегания нефтей и их образовании, то сам собой возникает следующий ход мыслей.

В угленосных толщах, как правило, нефти не залегают. Яркое доказательство этого можно видеть в отрицательных результатах глубоких бурений на нефть по р. Барзас в Кузнецком каменноугольном бассейне. В частности, среди пород угленосной толщи, слагающих Воркутское месторождение, мы не встречаем таких, которые по своему литологическому характеру могли бы играть роль нефтемещающих пород. Точно так же среди этих пород мы не встречаем и таких, которые могли бы быть признаны нефтепроизводящими с современной точки зрения, впрочем довольно туманной и совершенно необоснованной. Следовательно, у нас нет никаких оснований ожидать нефтеносности в угленосной толще Воркутского каменноугольного месторождения. В то же время известны случаи залегания нефтей или битумов углеводородного характера в надугленос-

ных или подугленосных толщах (США, Фергана в СССР). Ввиду этого в районе Воркуты мы должны искать признаков нефтеносности в подугленосной толще, так как надугленосная толща (верхняя пермь и покрывающие ее моренные отложения) и по своему происхождению, и по литологическому составу не может содержать нефтепроизводящих и нефтемещающих пород.

В подугленосной толще основными признаками должны быть либо соляные куполы, либо соляные рассолы, как этого требует теория образования нефтей в морских лагунах, а потому прежде всего необходимо поставить вопрос — имеются ли в подугленосной толще признаки соляных куполов и рассолов. Ведь не случайно же нефти Чусовских Городков (Урал), Приуралья, Ухты, Эмбы, Апшеронского полуострова, Грозного, Майкопа, Прикарпатья, Сев. Америки и др. связаны с соляными рассолами. На поставленный вопрос геохимия вод Воркуты в настоящий момент может дать только отрицательный ответ. Если бы в подугленосной толще были соляные куполы и соляные рассолы, то их должен был встретить мощный водный поток, идущий в этой толще с довольно далекого расстояния и нашедший в себе достаточно энергии, чтобы пробиться по сбросовой трещине и дать фонтан в скв. К-53. Но этот поток не встретил таких соляных куполов и рассолов, о чем ясно говорит его очень слабая соленость и соляной состав (отсутствие хлористого кальция).

К такому же выводу мы должны прийти на основании результатов, полученных при анализе воды из скв. К-126.

Резюмируя содержание настоящей главы, мы должны прийти к выводам, имеющим большое научное и чисто практическое значение. Рядом опытов с несомненностью установлена способность нескольких наиболее часто встречающихся видов осадочных пород к реакциям обмена пермутитового характера. Породы эти вступают в реакцию со всеми водами, которые приходят с ними в соприкосновение и содержат в растворенном виде минеральные соли. Эти реакции обмена вызывают совершенно определенные изменения в соляном составе подземных вод, что может быть легко узнано при сравнении соляного состава вод данного района. Изменение соляного состава подземного водного потока, в свою очередь может дать ясные указания на направление подземного пути этого потока, если нам известны осадочные породы, слагающие толщу данного района, и некоторые воды его источников.

Сопоставление аналитических данных для поверхностных и подземных вод Воркутского каменноугольного месторождения, установление определенных закономерностей в изменениях их соляного состава и знание характерных химических свойств пород, слагающих угленосную толщу этого района, позволили разгадать происхождение воды из буровой скважины К-53 и отсюда уже сделать заключение о нефтеносности Воркутского района. Таким образом, установлено, что геохимия вод района может дать очень ценные указания разведчикам нефти, а соляной состав вод района может служить одним из контролирующих признаков нефтеносности. Если до сих пор этому признаку не придавали значения нефтяники-разведчики, то теперь они не могут оставлять без внимания указания геохимии вод изучаемого ими района.

Возможность разгадать происхождение потока, вскрытого скв. К-53, позволяет предвидеть, что геохимические исследования вод каменноугольных бассейнов и знание химических свойств пород, слагающих угленосную толщу, дадут важные и притом практически очень ценные указания на направление подземных водных потоков, а это в свою очередь позволит регулировать водный режим бассейна. Рассмотрение с новой

точки зрения геохимических данных о водах нефтяных месторождений дает дальнейшие основания для принятия высказанного выше положения, что соляной состав подземных вод может дать указания относительно нефтеносности района и, следовательно, может служить признаком нефтеносности. Мало того, соляной состав нефтяных вод уже эксплуатируемых месторождений позволяет сделать заключение о нахождении нефтей во вторичных местах залегания. Этот вывод имеет большое значение для геологов-разведчиков и особенно для ученых, исследующих вопрос о происхождении нефтей, каковой вопрос в свою очередь представляет практический интерес: удачное его разрешение сразу и коренным образом изменит всю постановку дела разведки на нефть, устранив бурение вслепую, как говорим мы, или бурение кошкой, как говорят американцы.

Соляной состав нефтяных вод, рассматриваемый с новой точки зрения, позволяет установить, что одни нефтяные воды мигрировали вместе с нефтью и находятся в местах вторичного залегания, другие же не подвергались миграции, а претерпели лишь то или иное разбавление минеральными водами и находятся в местах первичного залегания, т. е. в местах образования нефтей, или же близко к ним. Таким образом, геохимия вод нефтяных месторождений позволит научно решать вопрос о нефтепроизводящих породах. Высокое научное значение этого нового метода станет ясным, если будет принято во внимание, что до настоящего времени мы не имели даже научных гипотез о нефтепроизводящих породах, а лишь туманные догадки, которые сейчас же рассеивались при свете строгой научной критики. Чтобы не быть голословным, остановлюсь на некоторых из этих догадок. Не так давно к нефтепроизводящим породам относили угли и углистые сланцы, которые при воздействии высокой температуры будто бы выделяли нефть. Эта догадка ушла в область истории науки, не успев развиться в сколько-нибудь обоснованную гипотезу. В наше время наиболее распространенной среди геологов является догадка американских ученых, что нефтепроизводящими породами являются особого рода сланцы, содержащие значительные количества вещества, получившего в Америке название керогена; этот последний под влиянием повышения температуры будто бы превращался в нефть. Эта догадка американцев потеряла всякую почву к тридцатым годам нынешнего столетия, когда было доказано, что органическое вещество этих сланцев (кероген) идентично веществу углей, получивших название богхедов и образовавшихся из сапропелитового материала, который изменялся в течение геологических периодов в аэробных условиях в сторону образования угля, но не нефти. Столь же беспочвенны и попытки наших геологов видеть нефтепроизводящие породы для ухтинской нефти в доманиковых сланцах, для приуральских и уральских нефтей — в сланцах артинского яруса и т. д.

Геохимия вод нефтяных месторождений заставляет предполагать, что никаких нефтепроизводящих пород с минеральной основой, содержавшей лишь небольшую примесь органического вещества, не было; было лишь мощное скопление органического материала растительного происхождения, подстилавшееся и перекрывавшееся газо- и водонепроницаемыми породами. Эти породы были глины, отлагавшиеся в море далеко от береговой линии и состоявшие из тончайших частиц с огромной поверхностью; частицы эти еще до своего отложения и образования подстилающей породы успели прореагировать с поваренной солью морской воды и потеряли весь свой кальций, способный обмениваться на натрий; то же надо сказать и о процессе образования перекрывающей породы. Вот почему неф-

тяные воды, залегающие в местах образования нефти или близко к ним, бедны солями кальция и во всяком случае не являются хлоркальциевыми. Таким образом, детальное изучение геохимии вод вообще и нефтяных в частности позволяет поставить вопрос о месте и условиях образования нефти в новую плоскость, что обещает более скорое и более полное его разрешение.

Прежде всего мы сможем, наконец, установить с полной определенностью места первичного залегания нефтей. Скважина, встретившая в поднефтеносных слоях нефтяные воды, не содержащие хлористого кальция, достигла, очевидно, места первичного залегания нефти. Изучение вышележащей и нижележащей породы на их способность к реакциям обмена укажет на кровлю и почву первичного нефтяного пласта, у которых эта способность должна быть равна нулю по отношению к хлористому натрию и ярко выражена по отношению к солям металлов второй группы. Решение же вопроса о местах первичного залегания нефтей ускорит выяснение всех других деталей теории происхождения нефти.

Вместе с этим, геохимия вод нефтяных месторождений указывает и новые пути для поисков признаков нефтеносности. Чтобы использовать этот путь для решения вопроса о нефтеносности Печорского края за пределами Воркутского каменноугольного месторождения, главным образом в области Тиманского хребта и в бассейне р. Кожвы, необходимо собрать все имеющиеся данные о соляном составе поверхностных и подземных вод этих районов и проанализировать их с новой точки зрения.

Едва ли стоит добавлять, что с настоящего момента геохимия поверхностных и особенно подземных вод приобретает важное значение и может привести к решению ряда поставленных геологией, но еще не решенных вопросов; однако изложенное в этой главе еще не дает возможности решать эти вопросы, а лишь указывает новые направления для исследований, которые и должны привести к решению этих вопросов.

Глава IX

РЕАКЦИИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ РАЗНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

В главе IV было показано (табл. 57), что аргиллиты, которые на основании фаунистических признаков и результатов химического исследования (коэффициент солёности равен 10,6) должны быть отнесены к типичным морским образованиям, находятся в равновесии с раствором, содержащим 3 г хлористого натрия и 0,0520 г окиси кальция в виде сульфата в 100 мл. Отсюда был сделан вывод, что такова была концентрация солей натрия и кальция в пермском море в районе Воркутского каменноугольного месторождения. Там же было установлено, что породы, отложившиеся в пресной воде и давшие низкие величины для коэффициентов солёности, при реакции с таким раствором частично обменивают свой кальций на натрий и повышают величину коэффициента солёности с 1,4 до 7,2 и с 1,7 до 7,7. Во всех этих опытах реакция протекала нормально, как это и следовало ожидать на основании всего того, что мы знаем в настоящее время о процессах обмена пермутитового характера. И только в первом опыте аргиллит морского происхождения с коэффициентом солёности 11,3 при реакции с раствором, содержавшим в 100 мл 3,0 г хлористого натрия и 0,0452 г окиси кальция в виде сульфата, отдал в раствор весь кальций (несколько больше — 0,0156 г вместо 0,0144), что представляется невероятным с точки зрения учения о равновесии и того понимания пермутитовых реакций, которое принято в настоящее время в физической химии. Это странное явление можно было объяснить влиянием ошибки опыта в виду малого содержания пермутитируемой окиси кальция в породе—0,024 г в 100 г породы или 0,0114 г в 60 г породы (навеска опыта); при таком количестве в раствор могло перейти 80% пермутитируемой окиси кальция (0,01152 г), что изменило бы содержание в 50 мл, каковой объём берется для анализа, на 0,00192 г; при переходе же в раствор всей пермутитируемой окиси кальция, содержание последней в 50 мл раствора изменилось бы на 0,0024 г; такую разницу заметить трудно в тех условиях, в которых мне приходилось работать. Ввиду этого нельзя было сделать какие бы то ни было выводы из этого наблюдения.

Исследование отношения ряда других пород к раствору поваренной соли и сульфата кальция показало, однако, что некоторые породы ведут себя в этих случаях точно так же и отдают в раствор или весь содержащийся в них кальций, пермутитируемый хлористым барием, или даже значительно больше; получаемые при этих исследованиях числа лежали за пределами ошибок опыта. Соответствующие данные приведены в табл. 73.

Из 45 опытов в одном случае (опыт 1) результаты вызывают сомнения, в четырех других случаях (опыты 4, 32, 36 и 45) породы отдали в раствор поваренной соли и сульфата кальция больше окиси кальция, чем в раствор хлористого бария; разница в количествах кальция, пермутитируемого двумя растворами, лежит в этих случаях далеко за пределами ошибок опыта.

№ пробы	Реакция с хлористым барием								Реакция с раствором NaCl и CaSO ₄						Определения палеонтолога
	Порода	Скви- жица	Глубина залегания в м	100 г поро- ды отдали в раствор CaO		E _{Ba}	E _{Na} E _{Ca}	В 100 мл раствора до реакции в г		В 100 мл раствора после ре- акции CaO в г	Изменение содержа- ния в 100 мл рас- твора CaO в г	100 г поро- ды отдали г раствор окси кальция в г	E _{Na} E _{Ca} после реак- ции	100 г поро- ды выдели- ли в рас- твор Al ₂ O ₃ в г	
				г	ESa			NaCl	CaO						
1	Аргиллит углистый	K-242	238,0	0,038	1,35	10,3	6,6	3,00	0,0229	0,0329	0,0100	0,050	?	0,082	Пресноводная Palaeomutella и Ostracoda
2	То же	"	242,8	0,043	1,5	10,8	6,1	—	—	—	—	—	—	—	Lingula orientalis
3	" "	"	244,45	0,050	1,70	11,5	5,7	3,00	0,0392	0,0472	0,008	0,040	33	0,104	Пресноводная: Anthraconauta
4	" "	"	244,8	0,054	1,90	8,9	3,6	3,00	0,0229	0,0375	0,0146	0,073	?	0,036	Обломки антракозид
5	" "	"	246,1	0,040	1,4	9,4	5,3	3,00	0,0229	0,0309	0,008	0,040	?	0,070	Anthraconauta, антракозиды
6	Аргиллит Трм.	K-243	312,1	0,055	1,9	11,6	4,9	3,00	0,0537	0,0555	0,0018	0,0090	6,0	0,056	Lingula orientalis
7	То же	"	312,25	0,068	2,4	11,4	3,7	3,00	0,0537	0,0588	0,0051	0,0255	7,2	Есть	То же
8	" "	"	312,5	0,068	2,4	12,4	4,2	3,00	0,0537	0,0572	0,0035	0,0175	6,3	Есть	" "
9	Аргиллит уг- листый Трм.	"	312,7	0,078	2,8	13,3	3,7	3,00	0,0537	0,0593	0,0056	0,028	6,9	Есть	Пресноводная: Anthraconauta
10	Аргиллит Трм.	"	313,0	0,069	2,4	12,7	4,2	3,00	0,0537	0,0587	0,0050	0,025	7,9	Есть	Leda, Dentalium
11	То же	K-271	202,7—202,9	0,050	1,8	10,7	4,9	3,00	0,0537	0,0544	0,0007	0,0035	5,4	0,026	Lingula orientalis
12	" "	"	202,7—202,9	0,050	1,8	10,7	4,9	3,00	0,0268	0,0339	0,0071	0,0355	20,4	0,044	То же
13	" "	"	203,0	0,053	1,9	11,0	4,8	3,00	0,0537	0,0537	0,0000	0,0000	4,8	0,084	Anthraconauta

Таблица 73 (продолжение)

№ опыта	Реакция с хлористым барием							Реакция с раствором NaCl и CaSO ₄							Определения палеонтолога
	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдали в раствор CaO		E Ba	E Na / E Ca	В 100 мл раствора до реакции в г		В 100 мл раствора после реакции в г	Изменение содержания в 100 мл раствора CaO в г	100 г породы отдали в раствор окиси кальция в г	E Na / E Ca после реакции	100 г породы выделили в раствор Al ₂ O ₃ в г	
				г	E Ca			NaCl	CaO						
14	Аргиллит Трм.	К-271	203,0	0,053	1,9	11,0	4,8	3,00	0,0268	0,0334	0,0066	0,033	17,4	0,068	Anthraconauta
15	То же	К-270	125,0	0,091	3,2	14,2	3,3	3,00	0,0537	0,0631	0,0094	0,047	5,6	Есть	Крылышки насекомых
16	" "	"	125,0	0,091	3,2	14,2	3,3	3,00	0,0268	0,0419	0,0151	0,0765	32,8	0,028	То же
17	" "	"	128,0	0,102	3,6	15,3	3,2	3,00	0,0537	0,0574	0,0037	0,0185	4,0	Есть	Крылышки насекомых и антракозиды
18	" "	К-438	52,2	0,135	4,8	10,4	1,2	3,00	0,0537	0,0713	0,0176	0,088	6,9	0,051	Крылышки насекомых
19	" "	"	52,2	0,135	4,8	10,4	1,2	3	0,0268	0,0521	0,0253	0,0126	50,0	0,048	То же
20	" "	К-241	228,5	0,079	2,8	12,1	3,3	3	0,0537	0,0590	0,053	0,0265	5,8	0,062	Palaeomutella Edmondiana и Anthraconauta sp.
21	" "	"	228,5	0,079	2,8	12,1	3,3	3	0,000	0,0146	0,0146	0,073	—	0,060	То же
22	Аргиллит углистый	К-1/II	247,93— 249,37	0,035	1,25	10,8	7,7	3	0,0560	0,0330	0,023	0,115	1,0	0,160	Антракозиды и остракоды
23	То же	"	261,28— 261,48	0,040	1,43	11,4	6,9	3	0,0392	0,0420	0,0028	0,0140	7,9	0,080	Lingula orientalis
24	" "	"	261,28— 261,48	0,040	1,43	11,4	6,9	0,00	0,024	0,0020	0,022	0,110	1,1	0,000	То же

№ опыта	Реакция с хлористым барием							Реакция с раствором NaCl и CaSO							Определения палеонтолога
	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдели в раствор CaO		EВa	EНа / EСа		В 100 мл раствора до реакции в г		Изменение содержания в 100 мл раствора CaO в г	100 г породы отдели в раствор окиси кальция в г	EНа / EСа после реакции	100 г породы выдели в раствор Al ₂ O ₃ в г	
				г	ЕСа		NaCl	CaO							
25	Аргиллит углистый	К-515	189,36	0,060	2,1	11,8	4,6	3,00	0,0580	0,0500	0,008	0,040	2,3	0,160	Антракозиды. Крылышки насекомых
26	" "	К-512	334,1—334,15	0,040	1,4	10,4	6,4	3,00	0,0660	0,0580	0,008	0,040	2,5	0,050	Антракозиды. Крылышки насекомых
27	Глина зелено-серая сланцеватая песчаная	КС-3	96,5—104,5	0,070	2,5	13,1	4,2	3,00	0,0660	0,0550	0,011	0,055	1,9	0,110	Пресноводная: Anthracopnauta aff. Pseudophil.
28	Глина буровато-серая песчаная	3	72,2	0,230	8,2	24,3	1,9	3,00	0,0606	0,0820	0,0214	0,107	4,5	0,190	Печорский р-н. Кырта-Иоль, артинский ярус. Континентально-пресноводная
29	Глина бурая песчаная слюдяная	3	88,5—104,4	0,120	4,3	18,1	3,2	3,00	0,0560	0,0800	0,024	0,120	∞	0,090	Вымский р-н, Синдор. казанский ярус, Континентально-пресноводная
30	То же	3	88,5—104,4	0,120	4,3	18,1	3,2	3,000	0,0024	0,000	0,024	0,120	1,4	0,090	То же
31	Глина светло-зеленая	3	103,4	0,140	5,0	17,4	2,5	3,00	0,0606	0,0726	0,012	0,060	5,2	0,060	Печорский р-н, Кырта-Иоль, артинский ярус
32	Глина темно-коричневая слюдяная	3	106,2	0,050	3,2	23,5	6,3	3,00	0,0560	0,0900	0,034	0,170	?	0,100	Печорский р-н, Кырта-Иоль, артинский ярус

Таблица 73 (продолжение)

№ опыта	Реакция с хлористым барием							Реакция с раствором NaCl и CaSO ₄							Определения палеонтолога
	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдели в раствор CaO		EВa	E _{Na} E _{Ca}	В 100 мл раствора до реакции в г		В 100 мл раствора после реакции CaC в г	Изменение содержания в 100 мл раствора CaO в г	100 г породы отдели в раствор окиси кальция в г	E _{Na} E _{Ca} после реакции	100 г породы выдели в раствор Al ₂ O ₃ в г	
				г	E _{Ca}			NaCl	CaO						
33	Глина темно-коричневая слюдястая	3	184,9--185,1	0,100	3,6	19,2	4,3	3,00	0,0560	0,0760	0,020	0,100	∞	0,080	Печерский р-н Кырта-Иоль, артинский ярус
34	То же	3	184,9—185,1	0,100	3,6	19,2	4,3	3,00	0,024	0,000	0,024	0,120	1,4	0,014	То же
35	Глина темно-серая песчаная	3	244,4—247,0	0,100	3,6	19,7	4,5	3,00	0,0560	0,078	0,022	0,110(?)	?	0,090	Вымский р-н, Синдор, казанский ярус
36	Глина зелено-серая сланц. слюдястая	632	397,0—399,0	0,100	3,6	12,4	2,1	3,00	0,0560	0,085	0,029	0,145	?	0,063	Морская без фауны (невероятно!), Ухтинский р-н
37	То же	632	397,0—399,0	0,100	3,6	12,4	2,1	0,000	0,024	0,014	0,010	0,050	1,3	0,016	То же
38	Глина красно-бурая и зелено-серая пятнистая	16	150,9—156,85	0,120	4,2	13,7	2,2	3,00	0,0606	0,0640	0,0034	0,0170	2,8	0,120	Печорский р-н, Югид. Пестроцветная свита P ₂ ²
39	Глина зелено-серая с слюдястая	1	230,0—237,1	0,220	7,8	24,3	2,1	3,00	0,0606	0,0960	0,0354	0,177	15,2	0,120	Вымский р-н, Синдор. Уфимская свита

Таблица 73 (окончание)

№ опыта	Реакция с хлористым багием							Реакция с раствором NaCl и CaSO ₄							Определения палеонтолога
	Порода	Скважина	Глубина залегания в м	100 г породы отдели в раствор CaO		E _{Ва}	E _{Na} E _{Ca}	В 100 мл раствора до реакции в г		В 1000 мл раствора после реакции CaO в г	Изменение содержания в 100 мл раствора CaO в г	100 г породы отдели в раствор окиси кальция в г	E _{Na} E _{Ca} после реакции	100 г породы выдели в раствор Al ₂ O ₃ в г	
				г	E _{Ca}			NaCl	CaO						
40	Алевролит с карбонатом	Арт. скв. ТЭС	70,8	0,080	2,8	17,4	5,2	3,00	0,0580	0,0420	0,016	0,050	2,0	0,120	Пресноводная. Почва II пласта
41	То же	"	93,65	0,020	2,8	15,4	4,5	3,00	0,0660	0,0651	0,009	0,045	2,5	0,120	Пресноводная. Почва I пласт
42	Алевролит	72	32,15	0,080	2,8	17,3	5,2	3,00	0,0580	0,0420	0,016	0,080	2,0	0,220	Пресноводная. Угленосная толща
43	Алевролит с карбонатом	Арт. скв. ТЭС	111,0	0,090	3,2	16,4	4,1	3,00	0,0660	0,0680	0,002	0,010	4,9	0,150	Пресноводная. Основание угленосной толщи
44	То же	Шахта 6	—	0,250	8,9	12,9	0,4	3,00	0,0000	0,032	0,032	0,160	3,0	0,110	Пресноводная. Кровля X пласта
45	" "	Шахта 2	—	0,150	5,3	15,3	1,9	3,00	0,0000	0,034	0,034	0,170	?	0,110	Пресноводная. Почва V пласта

Инта

Таким образом, эти опыты позволяют высказать положение, что некоторые осадочные породы отдают в раствор различные количества окиси кальция в зависимости от того, пермутировать ли их раствором хлористого бария или же раствором хлористого натрия и сульфата кальция. Если бы породы отдавали больше окиси кальция в раствор хлористого бария, это было бы вполне естественно; но дело происходит наоборот, и такое явление совершенно непонятно с точки зрения обычных представлений о реакциях обмена пермутитового характера. Среди этих пород находятся две пресноводные, отлагавшиеся в застойных бассейнах (опыты 4 и 45), и две пресноводно-континентальные (опыты 32 и 36). Другие три породы (опыты 29, 30, 33, 34, 35) также вели себя ненормально. Бурая песчанистая глина пресноводно-континентального происхождения (№ 29) отдала в раствор поваренной соли (3%) и слабый раствор сульфата кальция (0,056 г СаО в 100 мл) весь содержащийся в ней кальций, пермутируемый хлористым барием; эта же порода поглотила (опыт 30) из раствора сульфата кальция весь кальций, обменив его на натрий и магний. Аналогично вела себя темно-коричневая слюдистая глина как по отношению к раствору хлористого натрия и сульфата кальция (опыт 33), так и по отношению к раствору одного сульфата кальция (опыт 34). Результаты опыта с третьей породой (опыт 35) могут вызывать известные сомнения, но нельзя отрицать того, что и эта порода отдала в раствор поваренной соли кальций в количестве, несколько большем того, которое переходит в раствор при пермутировании хлористым барием. И эти факты не поддаются объяснению с обычной точки зрения на реакции обмена пермутитового характера.

Наконец, остальные изученные породы вели себя нормально по отношению к раствору хлористого натрия или сульфата кальция, несмотря на то, что все они отдавали в раствор алюминий, как осадочные породы застойных вод. Все они отдавали в раствор лишь часть кальция, пермутируемого раствором хлористого бария, в тех случаях, когда концентрация кальциевой соли не превышала 0,0537 г СаО в 100 мл раствора; при этом коэффициент солёности этих пород повышался и в некоторых случаях доходил до 8, т. е. приближался к коэффициенту пород морского происхождения. В некоторых случаях, когда концентрация кальциевой соли была значительно ниже 0,052 г СаО в 100 мл (опыты 3, 12, 14, 16, 19, 39), коэффициент солёности пород подымался до 30 и даже 50. Если же концентрация кальциевой соли была больше 0,0537 г СаО в 100 мл, то породы поглощали кальций из раствора и в связи с этим коэффициент солёности их падал до величин, характерных для пресноводных образований (опыты 22, 25, 26, 27, 40, 41 и 42). Сопоставив все эти результаты, мы приходим к заключению, что концентрация хлористого натрия и сульфата кальция в воде пермского моря выражается теми величинами, которые были найдены раньше (глава IV, табл. 57). Все расчеты новых коэффициентов солёности сделаны в предположении, что общая величина обменной способности породы не меняется, несмотря на выделение в раствор алюминия, каковое предположение, как увидим ниже, не может быть признано обоснованным; скорее его надо признать ошибочным.

Все приведенные наблюдения показывают, что наши знания о реакциях обмена пермутитового характера еще очень скудны, а существующие теоретические представления о них слишком мало обоснованы фактическим материалом. Между тем более подробные сведения об этих реакциях несомненно позволят нам прочесть историю глинистых пород детальнее, чем мы это делаем теперь. Уже приведенные в таблице факты свидетельствуют, что аргиллиты и алевролиты сохранили до настоящего

времени подробную запись своей истории, но мы пока не умеем прочесть ее от начала до конца без пропусков, так как целый ряд превращений этих образований остается совершенно непонятным. Все это требовало детального критического рассмотрения наших теоретических представлений о реакциях обмена пермутитового характера и накопления нового фактического материала путем постановки соответствующих опытов.

Вопросом о реакциях обменного характера у коллоидов занимались главным образом почвоведы и отчасти технологи, интересовавшиеся методами смягчения естественных жестких вод с помощью глауконитовых песков и искусственных цеолитов. Все эти исследователи признавали, что в этих случаях между раствором и коллоидом в результате обмена катионами устанавливается определенное равновесие. Однако при переходе к составлению уравнений, долженствовавших выразить указанное состояние равновесия, исследователи принимали во внимание лишь концентрации вытесняющего катиона в коллоиде и в растворе, но совершенно забывали о концентрациях вытесняемого из коллоида катиона. Это забывание по сути дела чрезвычайно важного фактора, играющего вполне заметную роль в установлении равновесия в рассматриваемой системе, нередко заходило так далеко, что исследователь говорил о поглощении или сорбции катионов, а самый процесс рассматривал как сорбцию. В результате для выражения процесса обменных реакций между коллоидом и окружающим его раствором было предложено несколько уравнений, в которые не укладывается уже имеющийся экспериментальный материал и которые в то же время не дают нам возможности составить определенное представление о самом процессе обмена катионами; да и самый процесс в большинстве случаев назывался поглощением (почвоведы), а способная вступать в реакцию обмена часть почвы получила название поглощающего комплекса (К. К. Гедройц). G. Wiegner¹ для выражения состояния равновесия в этих системах предложил уравнение

$$y = K \left(\frac{c}{a-c} \right)^{\frac{1}{p}},$$

в котором y — количество иона, поглощенное одним граммом вещества,
 a — начальная концентрация вытесняющего иона в растворе,
 c — концентрация того же иона в растворе в момент равновесия,
 $a - c$ — концентрация вытесненного иона,
 K и $\frac{1}{p}$ — постоянные.

Это уравнение предполагает обязательной эквивалентность поглощенного и отданного в раствор катионов.

Необходимо указать, что G. Wiegner в начале своих исследований пользовался уравнением Фройндлиха²

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}},$$

а затем дал вышеприведенное³, стремясь отразить в нем влияние на ре-

¹ «Journ. für Landwirtschaft», 60, 111, 197, (1812); «Koll. Zeitschr.», 15, 166, (1914).

² «Journ. für Landwirtschaft» 60, 111—150 и 197—222 (1912).

³ «Zeitschr. für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde», XIV, Heft 6 (1929).

зультат обмена концентраций поглощенного и отданного в раствор катионов.

В сущности, это уравнение Фройндлиха, в котором концентрация в растворе c_1 заменена отношением этой концентрации к величине ее изменения ($a-c$) вследствие реакции. Это уравнение, как было показано выше, оказалось совершенно непригодным для выражения явлений сорбции при условии, что последняя изучалась для широкого интервала концентраций в растворе; оно не было также способно дать представление о самом характере явления сорбции из растворов, так как его постоянным нельзя дать какое-нибудь определение физическое или химическое толкование. Еще менее пригодным оказалось это уравнение для выражения явлений обмена катионами между раствором и коллоидом. Естественно поэтому, что Н. Јеппу¹, рассматривавший это уравнение, пришел к следующему заключению: «Эта показательная функция, которая может служить для количественного отображения восходящей ветви кривой, дает возможность лишь с приближенной точностью рассчитывать экспериментальные данные. Логарифмирование данных, в строгом смысле этого слова, приводит к прямым линиям; последние ясно показывают вогнутое искривление к оси $\lg \frac{c}{a-c}$. Естественно, что отклонения больше всего в точках кривых, приближающихся к максимуму обмена».

Фагелер², приводя в своей книге уравнение Pauli и Valko

$$\eta = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k}{b}} = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{b}{b + K},$$

где η — количество сорбированных ионов, отнесенное к единице поверхности коллоида,

$\frac{N_0}{N}$ — максимальное количество поглощенных ионов, отнесенное к единице поверхности,

k — константа диссоциации коллоидной соли и

b — концентрация катиона в растворе в момент равновесия, говорит следующее: «Недостатком этого уравнения с точки зрения применения для практических целей является то, что оно в таком виде не пригодно для предполагаемых вычислений, так как устанавливающиеся в каждом данном состоянии системы «твердая — жидкая фаза» равновесные концентрации нельзя учитывать без знания объемных отношений. Последние же практически невозможно определить или определение их удастся в редких случаях. Заранее же известным в опытах всегда является лишь примененное количество иона x ; поэтому вопросом, требующим разрешения на практике, является следующий: какое количество иона при обработке сорбента раствором электролита вступило в обменную реакцию с поглощающим комплексом».

Однако, несмотря на столь отрицательное отношение к уравнению Pauli и Valko, П. Фагелер на стр. 62 своей книги дает новое уравнение

$y = \frac{x\Gamma}{x + qT}$, которое по существу представляет собой лишь мало измененное только что рассмотренное уравнение. В этом уравнении y — количество ионов, поглощенное весовой единицей сорбента,

¹ «Kolloid-Chem. Beiheft.», 1927, 10—12.

² П. Фагелер. Режим катионов и воды в минеральных почвах. Русский перевод под ред. Антипова-Каратаева и Ярилова. М., 1938.

T — общая емкость сорбента (соответствует величине $\frac{N_0}{N}$ в уравнении Pauli и Valko),

x — исходное количество ионов при постоянной их концентрации,

qT — константа диссоциации, которая рассматривается, как величина, пропорциональная T .

Стараясь найти уравнение, которое могло бы охватить имеющийся экспериментальный материал по обмену катионами почвы и раствора, П. Фагелер исходит из допущения, что процесс этот выражается уравнением гиперболы, так как количество поглощенных почвой катионов асимптотически (очень медленно) стремится к некоторому пределу. Так как приведенная формула Фагелера действительно представляет собой уравнение гиперболы, асимптота которой параллельна оси абсцисс, где отложены концентрации в растворе, то он считает это уравнение «самым общим из возможных уравнений гиперболы для случая, когда асимптота параллельна оси абсцисс». При одинаковых обозначениях уравнение Фагелера, что он и сам признает, превращается в уравнение Pauli и Valko

$$\eta = \frac{bT}{b + qT} \text{ или } \eta = \frac{bT}{b + K},$$

так как qT есть величина постоянная.

Если в уравнении Фагелера принять x за бесконечно большую величину, то величиной qT можно пренебречь, и тогда $y = T$, т. е. количество поглощенного катиона при этом условии является равным емкости поглощающего коллоида, что вполне понятно. Если в том же уравнении принять, что x равно qT , то в этом случае $y = \frac{T}{2}$; этот вывод химически не совсем ясен, как не ясно и само положение.

Ближайшее рассмотрение уравнения Pauli и Valko показывает, что оно представляет собой слегка видоизмененное уравнение сорбции Г. Л. Стадникова (см. главу III). В самом деле, η есть, по существу, c_2 уравнения Г. Л. Стадникова, так как поверхность данного коллоида пропорциональна его весу, и потому относить количество поглощенного иона к единице веса, величине реальной, точно и просто определяемой, по меньшей мере столь же законно, как и к единице поверхности, величине гипотетической и прямому определению не поддающейся; $\frac{N_0}{N}$ в уравнении Pauli и Valko есть предел сорбции, т. е. $\frac{N_0}{N}$ идентично с $\frac{\sigma}{\sigma_1}$ уравнения Г. Л. Стадникова, а величина b есть c_1 — концентрация раствора в момент равновесия. Подставив эти величины в уравнение

$$\eta = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{b}{b + K},$$

получим

$$c_2 = \frac{\sigma}{\sigma_1} \cdot \frac{c_1}{c_1 + K} \text{ или } c_2 = \frac{\sigma c_1}{\sigma_1 c_1 + \sigma_1 K};$$

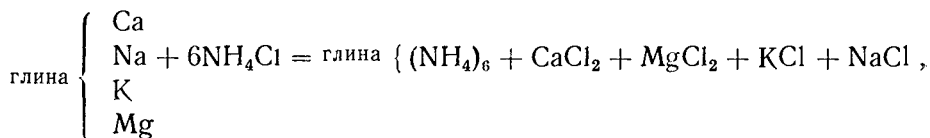
при $\sigma_1 K = I$ уравнение принимает вид $c_2 = \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$.

Но это уравнение Г. Л. Стадникова выражает лишь процесс сорбции коллоидом, способным давать с кислотами гидролитически расщепляемые соли определенного состава, и совершенно не пригодно для выражения обменных реакций пермутитового характера; для последнего случая, как мы видели, Г. Л. Стадниковым предложено другое уравнение. Отсюда следует, что и уравнение Pauli и Valko, а также идентичное уравнение Фаге-

лера не могут выражать процесса обмена катионов у естественных цеолитов, искусственных пермутитов, глауконитовых песков и глинистых образований. Однако и предложенное Г. Л. Стадниковым уравнение обменной сорбции

$$\frac{c_2}{c_1} = K \frac{c_2'}{c_1'}$$

пригодно только для простейшего случая реакции обмена между коллоидом и раствором, когда в процессе принимают участие только два иона — ион раствора и ион коллоида. Между тем при процессах обмена в почвах и глинистых коллоидах в реакции принимают участие несколько ионов; равновесие в системе коллоид — раствор определяется концентрациями нескольких ионов и в растворе и в коллоиде, а потому уравнение Г. Л. Стадникова не пригодно для выражения состояния равновесия в рассматриваемой системе даже в том случае, если процесс обмена катионами у почв и глинистых образований протекает в действительности так, как мы его представляли себе до сих пор, и выражается схематическим уравнением



чего на самом деле никогда не бывает с естественными глинистыми образованиями, как это мы увидим ниже.

В силу тех же соображений уравнение Е. Н. Гапона¹ не может выразить процессов обмена в почвах и глинистых образованиях, так как оно предусматривает простейший случай обмена одновалентными катионами при непременном условии обратимости и эквивалентности.

Такую же оценку предложенным объяснениям реакций обмена у коллоидов и математическим выражениям этих процессов дают и новейшие исследования, появившиеся в печати в 1951 г. Правда Robert Kunin² в 1950 г. видел значительные успехи в этой области исследований «Although not a true measure of importance, the publication of two books³, the appearance of an industrial — sponsored periodical and three extensive conferences⁴, devoted to the subject of ion exchange, all taking place in one year, are significant indication of the interest phenomenon... The excellent attendance and discussions held at this conference helped to consolidate and clarify many divergent views and concepts. The published contributions in the field of ion exchange during the past year have been divided equally between theory and application»⁵.

¹ «Количественные законы в учении о поглотительной способности почв». «Химизация соц. земледелия», 1932, № 11—12; «Адсорбция катионов и анионов почвенными амфолитоидами». «Труды ВИУА», вып. 2, 1933. Цитирую по кн.: А. Е. Возбудца я. Химия почвы. Сельхозгиз, 1935.

² «Industr. Eng. Chem.» 42, 65 (1950).

³ W. P. Kelsey. Cation Exchange in Soils. N. Y., 1948; T. S. Nachod. Ion Exchange, N.—Y., 1949.

⁴ В июле и сентябре 1949 г.

⁵ Хотя это и не является правильной мерой значения, но выход в свет двух книг, появление субсидируемого промышленностью журнала и три широко поставленные конференции, посвященные вопросу обмена ионами, на протяжении одного года указывают на значительный интерес к этому явлению... Выдающееся общество и дискуссии, имевшие место на конференции, помогли выяснять многие расхождения во взглядах и представлениях. Опубликованные за последний год сообщения из области обмена ионов делятся поровну на теоретические и прикладные.

Однако приведенные R. Kunin факты свидетельствуют скорее о существовании необходимости разрешить теоретические и практические вопросы данной области, о больших усилиях со стороны ученых и практических деятелей достигнуть этой цели, чем об успехах. И действительно, Naggu P. Gregor¹ в 1951 г., рассмотрев попытку истолковать обмен катионов между коллоидом и раствором как реакцию, подчиняющуюся закону действующих масс, и выразить этот процесс уравнением

$$K_D = \frac{A_i \cdot B_o^2}{A_o \cdot B_i},$$

где индексы *i* и *o* относятся соответственно к концентрациям в коллоиде и растворе, пришел к следующему заключению: «Experimental evidence showed, however, that in the case of univalent ions and in the absence of a chemical reaction K_D was not a constant for given ionic species, but varied for different concentration ratios in the external phase, for different ion exchange systems»³.

Попытку объяснить колебания постоянной K_D влиянием активности ионов (Marshall, Jenny, Boyd и сотрудники) Н. Р. Gregor также признает неудачной, так как «This hypothesis was not confirmed by direct, independent experiment»⁴. Формулу Фройндлиха Н. Р. Gregor считает более соответствующей экспериментальным данным, чем вышеприведенное уравнение, и считает ее полезной как чисто эмпирическое выражение наблюдений; однако он забыл добавить, что область применения этой формулы слишком узка даже для явлений чистой сорбции из раствора.

Стремление Mattson и Wiklander⁵, а также Вауман и Eichhorn⁶ представить обмен катионов у коллоидов как равновесие Donnan'a между коллоидом и раствором Gregor считает не принесшим решения вопроса, так как математическое выражение процесса в сущности идентично с вышеприведенным уравнением.

W. K. Lowen, K. W. Stoenner и W. J. Argersinger⁷ считают, что из всех попыток найти зависимость между количествами поглощенного гелем катиона и отданного в раствор применением ли формулы Langmuir⁸ или же Donnan⁹, уравнения, выведенные из закона действующих масс, являются наиболее удачными; однако эти авторы сейчас же указывают, что в большинстве новых исследований сообщается об отсутствии эквивалентности между обменивающимися катионами. В связи с этим константа уравнения, выведенного из закона действующих масс, показывает значительные колебания. Сами авторы констатировали отступления от закона эквивалентности: «In the present investigation, however, considerable departure from over-all equivalence was observed in almost every instance»¹⁰.

¹ «Journ. Am. Chem. Soc.» 73, 642 (1951).

² K_D — коэффициент распределения (the distribution constant).

³ Однако экспериментальные данные показали, что даже в случае одновалентных ионов и при отсутствии химической реакции K_D не была постоянной для выбранных видов ионов, но варьировала для различных концентраций во внешней фазе и для различных систем обмениваемых ионов.

⁴ Эта гипотеза не была подкреплена прямыми независимыми опытами.

⁵ «Soil sci.» 49, 109 (1940).

⁶ «Journ. Chem. Soc.» 69, 2830 (1947).

⁷ «Journ. Am. Chem. Soc.» 73, 2666 (1951).

⁸ G. E. Boyd, J. Schubert а. A. W. Adamson. «Journ. Chem. Soc.» 69, 2818 (1947).

⁹ W. C. Ваuman а. J. Eichhorn. «Journ. Chem. Soc.» 69, 2830 (1947).

¹⁰ Перевод: «Однако в настоящем исследовании наблюдалось значительное отклонение от эквивалентности почти в каждом отдельном случае».

Единственным выходом из создавшегося положения является экспериментальная индивидуализация процессов обмена катионами или анионами, т. е. исследование способности к обмену ионами глинистых образований, содержащих только один определенный катион, способный обмениваться на находящиеся в растворе другие ионы. Только таким путем можно проследить течение процесса обмена, полную или неполную его обратимость (из практики смягчения жестких естественных вод известно, что обменная способность глауконитовых песков и искусственных цеолитов при каждой регенерации понижается и с течением времени падает до нуля), роль других побочных реакций и т. д. И действительно, первые же опыты в этом направлении показали, что реакция обмена катионами у глинистых образований сопровождается рядом других, совершенно своеобразных процессов, течение которых не укладывается в рамки наших обычных химических представлений о равновесиях. Эти же опыты показали, что исследования обменной способности почв и методы определения ее величины находятся еще на первой стадии своего развития и не дали до сих пор ясной и полной картины тех процессов, которые происходят в почвах при действии на них тепла, растворов солей или же дистиллированной воды (дождевой). Поэтому и выводы, сделанные на основании полученного опытного материала, представляются теперь устарелыми и не отвечающими новым наблюдениям. В подтверждение сказанного можно привести ряд примеров.

К. К. Гедройц при промывании почвы нормальным раствором хлористого аммония получил собранные в табл. 74 результаты.

Таблица 74

Объем раствора, пропущенного через 10 г почвы, в мл	Содержание в фильтрате Са в пересчете на 100 г почвы	
	г	м-экв.
1000	0,495	24,80
250	0,023	1,15
250	0,038	1,90
250	0,044	2,20
500	0,044	2,20
500	0,031	1,55
750	0,039	1,95
750	0,034	1,70

К. К. Гедройц полагал, что при промывании почвы раствором хлористого аммония все время протекала реакция замещения в почве кальция на аммоний, и не обратил внимания на то обстоятельство, что первые 250 мл раствора извлекли 1,15 м-экв. кальция, вторые — 1,90, а третьи — 2,20; если мы примем, что во всех трех случаях извлекались одинаковые количества кальция, т. е. что наблюдаемая разница чисел обусловлена ошибками определений, то и тогда остается непонятным, почему каждый раз выделялось одно и то же количество, иными словами, почему скорость обмена оставалась постоянной, несмотря на понижение содержания способного к обмену кальция в почве.

В качестве метода определения общей обменной способности почвы, или, как говорят почвоведы, емкости, наиболее часто применяется метод Бобко-Аскинази, «в котором почва на воронке насыщается барьером из нормального раствора BaCl_2 ; после отмывания избытка реактива поглощенный Ва, количество которого соответствует всей емкости навески, вытесняется соляной кислотой и в фильтрате определяется количественно»¹.

¹ А. Е. Возбудка я. Химия почвы. Сельхозгиз, 1935, стр. 85.

В этом методе принимается, как нечто само собой понятное, что при промывании водой для удаления избытка реактива вымывается только не вступивший в реакцию хлористый барий и совершенно не затрагивается поглощенный почвой барий, а этого мы не можем теперь утверждать на основании нового экспериментального материала. В этом методе принимается также, что при действии соляной кислоты на почву, насыщенную барием, последний извлекается без остатка, между тем как такое явление наблюдается далеко не каждый раз.

П. Фагелер в своей книге приводит ряд положений, которые в настоящее время не могут быть признаны правильными.

Стр. 45: «Процесс этот известен под названием обмена почвенных катионов или оснований; он приводит к изменению характера насыщения комплекса, но никогда не ведет к перенасыщению коллоидной частицы катионами, так как поглотительная способность коллоидной частицы является ограниченной, т. е. емкость поглощения частицы относительно катионов является постоянной величиной». Это положение в настоящее время не может быть признано правильным, так как у всех глинистых образований, в том числе и почв, так называемая «емкость поглощения» не является постоянной величиной; в одних случаях она растет по мере обработки растворами солей, в других же падает; мало того, теперь мы знаем, что «поглощение катионов» представляет сложный процесс, состоящий из главного — обмена катионами и ряда других, приводящих либо к переходу поглощенного катиона в перемутурируемое состояние, либо к переходу неспособного прежде к обмену катиона в перемутурируемое состояние, что в конце концов влечет за собой либо накопление определенного катиона в породе, либо обеднение породы этим катионом. Наконец, и величина общей обменной способности у глинистых образований не остается постоянной, но заметно изменяется в сторону уменьшения при повторных перемутурированиях 0,1 н. раствором хлористого бария. Далее П. Фагелер приводит следующее положение: «С изменением соотношения ионов в растворе, которое нужно понимать как изменение соотношения сил в нем, в составе катионов поглощающего комплекса происходит сдвиг, т. е. обмен ионов до тех пор, пока не будет достигнуто новое состояние равновесия... Следовательно, всякая соль, введенная в почву в качестве удобрения, должна обусловить в почвенном поглощающем комплексе обмен ионов, т. е. должна распределиться в почве между раствором и поглощающим комплексом. Подвижным в почве оказывается только раствор. Катионы комплекса, как было указано выше, представляются закрепленными. Поэтому непосредственно доступными для растений являются лишь вещества почвенного раствора, приток которого к корням обуславливается физическими свойствами почвы. Что же касается поглощенных оснований, то для усвоения их растение вынуждено затрачивать свою энергию на предварительное отщепление их от комплекса». Новые наблюдения, как увидим ниже, заставляют подвергнуть ревизии и эти положения П. Фагелера.

Почвоведы рассматривали также обменную способность почв как величину постоянную, способную сохранять свое значение при повторных замещениях одного катиона на другой. Между тем практика смягчения жестких вод говорила другое. Так как вопрос об изменчивости обменной способности глинистых образований имеет большое значение при решении ряда геологических задач, то постановка его на экспериментальное решение представлялась безусловно необходимой, тем более что при его решении

попутно должна была выясниться и необратимость пермутирования глин, а также влияние концентраций катионов в растворе и коллоиде на ход реакций обмена. Для экспериментального решения этих вопросов необходимо было отказать от принятых в коллоидной и агрономической химии методов исследования и найти новый путь, который позволил бы при этих исследованиях оперировать с возможно меньшим числом вступающих в реакцию обмена катионов. В этом отношении большие удобства представлял метод последовательного разбавления реагирующего раствора до тех пор, пока концентрация замещающего катиона не падала почти до нуля; аналитический контроль состояния раствора после каждого разбавления позволял следить за теми изменениями, которые могли происходить в коллоиде. Такой метод и был принят в дальнейших исследованиях.

В склянку с притертой пробкой помещались 40 г измельченной глины или глинистой породы и 200 мл раствора той или иной соли. После встряхивания в течение двух дней (от руки через каждый час) смеси давали хорошо отстояться (7—8 часов) и отбирали 100 мл раствора, не взмучивая осадка; 50 мл снятого раствора подвергались анализу для определения концентраций интересующих катионов. После отнятия 100 мл раствора в склянку добавляли 100 мл воды, снова встряхивали два дня и затем анализировали и т. д., пока концентрация реагирующего катиона не падала почти до нуля. После этого в реакционную склянку вместо воды вливали 100 мл раствора новой соли и продолжали опыты в том же порядке до тех пор, пока концентрация новой соли в растворе не падала почти до нуля.

Параллельно с этими опытами шло изучение влияния концентраций различных солей на ход процесса обмена катионами; в этом случае опыты велись обычным методом: навеску породы (40 г) взбалтывали в течение двух дней с определенным объемом (200 мл) точно установленного раствора соли, после чего раствор анализировался; для каждого опыта брали новую навеску породы и новый раствор. Результаты опытов действия на глинистые породы растворов поваренной соли различных концентраций приведены в табл. 75 и 76.

Числа табл. 75 показывают, что количества вытесненных из аргиллитов катионов представляют функцию концентрации в растворе, с одной сторо-

Таблица 75

Скв. К-26/1, Нижняя Сыр-Яга, глуб. 43,0—45,5 м, аргиллит с *Palaeomutella Edmondiana*
100 г породы поглотили 9,9 м-экв. BaO и отдали в раствор 3,8 м-экв. CaO;
 $ENa : ECa = 1,6$.

Порода и раствор хлористого натрия.
Навеска 40 г; объем раствора 200 мл

№ опыта	В 100 мл раствора NaCl в г	100 г породы отдали в раствор					ECa EMg	Продолжительность реакции в сутках
		Al ₂ O ₃	CaO в г	ECa	MgO в г	EMg		
1	3,000	0,088	0,108	3,88	0,065	3,2	1,2	2
2	2,25	0,064	0,108	3,88	0,065	3,2	1,2	2
3	1,875	0,060	0,100	3,6	0,057	2,8	1,3	2
4	1,500	0,046	0,097	3,5	0,064	3,2	1,1	2
5	1,500	0,068	0,102	3,6	0,055	2,8	1,3	2
6	1,125	0,060	0,066	2,4	0,046	2,3	1,04	2
7	0,75	0,056	0,057	2,04	0,045	2,25	0,9	2
8	0,75	0,051	0,074	2,6	0,041	2,1	1,2	6
9	0,75	0,051	0,076	2,7	0,047	2,3	1,17	10
10	0,375	0,042	0,032	1,14	0,027	1,35	0,84	2
11	0,375	—	0,042	1,50	0,022	1,1	1,3	6
12	0,375	0,026	0,046	1,50	0,022	1,1	1,3	10
13	0,250	0,030	—	—	0,014	0,7	—	10

ны, вытесняющего катиона, а с другой — вытесненных катионов. Скорость процесса также определяется концентрациями указанных ионов. Несомненно также, что на состояние равновесия оказывает влияние и содержание вытесняемых катионов в глинистой породе. При содержании поваренной соли в растворе ниже 2 г в 100 мл из глины уже не вытесняется весь пермутируемый кальций в течение двух дней (опыт 3 и следующие); реакция обмена, несомненно, замедлялась; возможно, что при более продолжительном действии таких растворов весь пермутируемый кальций был бы замещен на натрий; однако опыты 7, 8, 9, а также опыты 10, 11 и 12 весьма убедительно говорят, что при низких концентрациях не только замедляется процесс обмена катионами, но и смещается равновесие; даже при взаимодействии раствора поваренной соли с глинистой породой в течение 10 дней (опыты 9 и 12) не вытесняется весь пермутируемый кальций; замечательно, что в тех случаях, когда процесс обмена доходит до конца (опыта 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 11 и 12), отношение между количествами пермутируемых кальция и магния остается постоянным. Ход изменения количества выделяющегося при пермутировании алюминия говорит вполне определенно, что и в данном случае имеет место реакция замещения окиси алюминия, одной из составных частей глинистой породы, на окись натрия, а не процесс разрушения алюмосиликата, — факт, сам по себе замечательный.

Числа табл. 76 приводят к тем же заключениям относительно влияния концентрации поваренной соли в растворе на ход процесса замещения кальция и магния на натрий.

Таблица 76

Скв. К-236 глуб. 223,1—223,9 м, гор. Oh, аргиллит с *Lingula orientalis*.
100 г породы поглотили 12,4 м-экв. ВаО и отдали в раствор 3,4 м-экв. СаО и 1,8 м-экв. MgO; $E_{Na} : E_{Ca} = 2,7$; $E_{Ca} : E_{Mg} = 1,8$

№ опыта	В 100 мл раствора NaCl в г	100 г породы отдали в раствор					$\frac{E_{Ca}}{E_{Mg}}$
		Al ₂ O ₃ в г	CaO в г	E _{Ca}	MgO в г	E _{Mg}	
1	3,00	0,00	0,102	3,6	0,038	1,9	1,9
2	2,00	0,00	0,098	3,5	0,033	1,7	2,1
3	2,00	0,00	0,102	3,6	0,033	1,7	2,1
4	1,50	0,00	0,102	3,6	0,026	1,3	2,7
5	1,50	0,00	0,096	3,4	0,030	1,5	2,3
6	1,00	0,00	0,090	3,2	0,020	1,0	3,2
7	0,50	0,00	0,032	1,1	Незначит. колич.		—

О влиянии концентрации гипса в растворе на ход процесса замещения натрия и магния на кальций дают представление числа табл. 77.

Таблица 77

Скв. К-26/1, Сыр-Яга, глуб. 43,0—45,5 м, аргиллит и раствор гипса;
40 г породы и 200 мл раствора

№ опыта	В 100 мл исходного раствора СаО в г	100 г породы отдали в раствор				
		Al ₂ O ₃ в г	CaO в г	E _{Ca}	MgO в г	E _{Mg}
1	0,1020	0,038	—0,163	—5,8	0,045	2,25
2	0,0765	0,036	—0,158	—5,6	0,042	2,10
3	0,0637	0,042	—0,152	—5,4	0,035	1,75
4	0,0510	0,042	—0,139	—4,9	0,031	1,55

Легко видеть, что количество поглощенного из раствора кальция закономерно падает по мере уменьшения концентрации гипса в растворе; вместе с падением концентрации гипса в растворе падает также и количество вытесняемого из породы в раствор магния. Если числа этой таблицы пересчитать, выразив в миллиэквивалентах:

1) содержание окиси кальция (c_2) в 40 г породы, приняв при этом во внимание содержание пермутируемого кальция и вновь поглощенного из раствора (для опыта 1—3,8 пермутируемого +5,8 поглощенного на 100 г породы);

2) содержание окиси кальция в 200 мл раствора (c_1) после наступления равновесия;

3) содержание окиси магния в 40 г породы (c_2) после выделения в раствор указанного в таблице количества (содержание пермутируемого магния в породе 3,2 м-экв. — табл. 75) и

4) содержание в 200 мл раствора окиси магния после наступления равновесия, то получим числа, которые очень хорошо укладываются в уравнение Г. Л. Стадникова для обменной сорбции

$$\frac{c_2}{c_1} = K \frac{c_2'}{c_1'}$$

которое в данном случае принимает вид

$$\frac{c_2^{\text{Ca}}}{c_1^{\text{Ca}}} = K \frac{c_2^{\text{Mg}}}{c_1^{\text{Mg}}} \text{ или } \frac{c_2^{\text{Ca}} \cdot c_1^{\text{Mg}}}{c_2^{\text{Mg}} \cdot c_1^{\text{Ca}}} = K.$$

Результаты такого пересчета даны в табл. 78.

Таблица 78

c_1^{Ca}	c_2^{Ca}	c_1^{Mg}	c_2^{Mg}	K
4,96	3,84	0,9	0,38	1,83
3,22	3,76	0,84	0,44	2,22
2,38	3,68	0,70	0,58	1,86
1,68	3,48	0,62	0,62	2,07

Числа табл. 75 и 77 для породы из скв. К-26/1 глуб. 43,0—45,5 м позволяют высчитать содержание в 100 г породы пермутируемого натрия, приняв во внимание общую обменную способность породы (9,9 м-экв.), найденную при пермутировании раствором хлористого бария. Из табл. 75 находим

$$9,9 - 3,8 - 3,2 = 2,9.$$

CaO MgO

Из табл. 77 находим

$$5,8 - 2,3 = 3,5.$$

поглощ. CaO на CaO на
CaO замещ. замещ.
MgO Na₂O

Мы видим хорошее совпадение величин, полученных при пермутировании породы различными солями. Влияние концентрации гипса в растворе

на ход процесса пермутирования было прослежено также на аргиллите из скв. К-236 глуб. 223,1—223,9 м, гор. Oh; соответствующие цифры даны в табл. 79.

Таблица 79

№ опыта	Начальная концентрация гипса CaO в 100 мл в г	Конечная концентрация гипса CaO в 100 мл в г	Выделилось Al ₂ O ₃ в г	Поглощено из раствора		Отдано в раствор	
				CaO в г	ENa+EMg	MgO в г	EMg
1	0,1020	0,047	0,00	0,275	9,8	0,015	0,75
2	0,0510	0,0092	0,00	0,209	7,4	Незначит. колич.	
3	0,0255	0,0000	0,00	0,130	4,6	Следы	

Собранные в табл. 79 результаты интересны в том отношении, что говорят о высокой способности кальция замещать одновалентные катионы и незначительной способности замещать магний; в третьем опыте концентрация кальция в растворе упала до ничтожной величины, не уловимой методом осаждения оксалатом аммония, причем весь кальций был затрачен на замещение одновалентных ионов, но не магния. Во втором опыте на замещение был затрачен также почти весь кальций, магний же перешел в раствор в количестве, не поддающемся определению. Здесь необходимо отметить, что подсчет результатов пермутирования рассматриваемой породы хлористым барием, поваренной солью и гипсом приводит к числам, совпадающим в первых двух случаях и к отклоняющемуся в третьем случае, а именно:

		BaO	CaO	MgO	
Пермутирование	BaCl ₂	12,4	— 3,4	— 1,8	= 7,2
"	NaCl	12,4	— 3,6	— 1,8	= 7,0
			CaO	MgO	
"	CaSO ₄		9,8	— 0,75	= 9,05

Числа показывают, что при пермутировании раствором гипса в породе оказывается больше способного к замещению натрия, чем в первых двух случаях, что представляется мало вероятным. Это обстоятельство получит объяснение в дальнейшем, когда будет показано, что некоторые глинистые породы способны обменивать свои катионы на кальций при действии раствора гипса и одновременно адсорбировать еще некоторое количество кальция.

В ряде опытов было изучено отношение этой же породы аргиллита из скв. К-236 к раствору, содержащему хлористый натрий и сульфат кальция, в целях выяснения отношения глинистых пород к морской воде. Результаты этих опытов приведены в табл. 80.

Числа табл. 80 показывают, что магний вытеснялся сполна в первых пяти опытах и только в последних двух опытах, вследствие низкой концентрации поваренной соли и сульфата кальция, небольшая часть пермутруемого магния (0,3—0,4 м-экв.) осталась незамещенной. Это явление вполне понятно, так как магний замещается и кальцием, и натрием; пермутирование же кальция шло довольно сложно: в шести опытах он выделялся, а в одном поглощался, причем не остается никакого сомнения, что количество пермутруемого кальция в породе определяется не только концентрацией хлористого натрия, но и концентрацией сульфата кальция.

В следующей серии опытов (табл. 81) после пермутирования аргиллита раствором смеси хлористого натрия и сульфата кальция было изучено

№ опыта	В 100 мл раствора исходного CaO в г	В 100 мл раствора NaCl в г	100 г породы отдали в раствор			
			CaO в г	ЕСа	MgO в г	EMg
1	0,1020	3,00	0,108	3,8	0,043	2,1
2	0,0510	3,00	0,099	3,5	0,042	2,1
3	0,1020	2,00	0,000	0,0	0,035	1,8
4	0,0510	2,00	0,085	3,0	0,036	1,8
5	0,0255	2,00	0,103	3,6	0,033	1,7
6	0,0510	1,00	-0,063	-2,2	0,030	1,5
7	0,0255	1,00	+0,0161	0,57	0,030	1,5

действие разбавления водой и, начиная с опыта 6, раствора хлористого бария; с этой целью в опыте 5 после установления равновесия были сняты 50 мл для анализа и 50 мл были выброшены; к оставшимся 100 мл раствора 0,7671 г ВаО; после взбалтывания в течение двух дней раствор был проанализирован (опыт 6). К оставшимся 100 мл раствора от опыта 6 было снова прилито 100 мл раствора хлористого бария (опыт 7).

Таблица 81

№ опыта	В 100 мл раствора NaCl в г начальн.	В 100 мл раствора CaO в г начальн.	100 г породы отдали в раствор				В 100 мл раствора ВаО в г		100 г породы поглотили	
			CaO в г	ЕСа	MgO в г	EMg	начало опыта	конец опыта	ВаО в г	ЕВа
1	2,00	0,0510	0,085	3,0	0,036	1,8				
2*	1,00	0,0340	-0,035	-1,2	—	—				
3	0,75	0,0202	0,000	0,0	—	—				
4	0,375	0,0101	0,000	0,0	—	—				
5	0,187	0,0047	0,000	0,0	—	—				
6	0,093	0,0023	—	—	—	—	0,3835	0,2052	0,8915	11,6
7	0,046	0,0011	—	—	—	—	0,4861	1) 0,4485 2) 0,4485	0,1880	2,4

* После опыта 2 от раствора отнято 50 мл, прилито 50 мл воды; в остальных опытах после отнятия 100 мл раствора приливали 100 мл воды или раствора хлористого бария (опыты 6 и 7).

После опыта 7 к оставшимся 100 мл раствора прибавлено 100 мл раствора ВаСl₂ (в 100 мл — 0,7671 г ВаО). Начальная концентрация нового раствора — 0,6078 г ВаО в 100 мл. Через два дня в 50 мл найдено 0,4488 г ВаSO₄ или 0,2948 г ВаО; отсюда вычисляется, что 100 г породы поглотили 0,0905 г ВаО, или 1,19 м-экв. Еще через день при проверочном анализе в 50 мл раствора найдено 0,4493 г ВаSO₄ или 0,2952 г ВаО; отсюда — 100 г породы поглотили 0,087 г ВаО, или 1,13 м-экв. В общей сложности 100 г породы поглотили 11,6 + 2,4 + 1,1 = 15,1 м-экв., а между тем при непосредственной пермутации раствором хлористого бария 100 г породы поглощали 12,4 м-экв. Таким образом, «емкость» глинистой породы оказывается способной меняться в ту и другую сторону. Так как повторные определения дали те же числа, то оставалось только признать этот факт и в дальнейших опытах искать его объяснения.

Для следующих опытов взят аргиллит из скв. К-500 глуб. 268,25—271,65 м; в аргиллите В. В. Погоревич нашел антракозиды и крылышки насекомых, что заставило его признать эту породу образованием пресноводного застойного бассейна. Химическое исследование приводит к тому же заключению. При довольно высоком коэффициенте $E_{Na} : E_{Ca}$ (4,9) порода выделяет в раствор окись алюминия при действии хлористого

натрия и при действии раствора хлористого бария выделяет в раствор кальций и магний в отношении 2,1.

100 г аргиллита поглотили 1,1340 г BaO (14,8) и отдали в раствор 0,070 г CaO (2,5) и 0,024 г MgO (1,2); отсюда $E_{Na} : E_{Ca} = 4,9$ и $E_{Ca} : E_{Mg} = 2,1$.

При пермутировании аргиллита раствором хлористого бария 40 г породы взбалтывали с 200 мл раствора хлористого бария в течение двух дней; после этого с отстоявшейся жидкости снимали 100 мл, приливали 100 мл воды и снова взбалтывали два дня; снятая жидкость подвергалась анализу после фильтрования; иногда взбалтывание продолжалось три дня; но это на результатах не сказывалось, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе уже через два дня. Снятие 100 мл раствора и приливание такого же объема воды повторялось несколько раз, что давало возможность следить, происходят ли в системе какие-либо изменения химического характера, или же мы имеем здесь дело с простым разведением раствора. В качестве примера даем подробное описание опыта.

40 г породы взболтаны два дня с 200 мл раствора хлористого бария (в 100 мл раствора — 0,7671 г BaO).

I. В 50 мл — 0,4112 г BaSO₄; снято 100 мл раствора, прилито 100 мл воды. 1-е разбавление.

II. В 50 мл — 0,2034 г BaSO₄; снято 100 мл раствора, прилито 100 мл воды. 2-е разбавление.

III. В 50 мл — 0,1006 г BaSO₄; снято 100 мл, прилито 100 мл воды. 3-е разбавление.

IV. В 50 мл — 0,0495 г BaSO₄; снято 100 мл, прилито 100 мл воды. 4-е разбавление.

V. В 50 мл — 0,0248 BaSO₄; снято 100 мл, прилито 100 мл воды. 5-е разбавление.

VI. В 50 мл — 0,0128 г BaSO₄; снято 100 мл, прилито 100 мл воды. 6-е разбавление.

VII. Не анализирован; снято 100 мл, прилито 100 мл воды. 7-е разбавление.

VIII. В 50 мл — 0,0032 г BaSO₄; снято 100 мл, прилито 100 мл 6%-ного раствора поваренной соли. 1-е прибавление.

IX. В 50 мл: 1-е определение — 0,1318 г BaSO₄; 2-е определение — 0,1318 г BaSO₄; 100 г породы отдали в раствор 0,8450 г BaO (11,0). Снято 100 мл, прилито 100 мл 9%-ного раствора NaCl. 2-е прибавление.

X. В 50 мл: 1-е определение — 0,0976 г BaSO₄; 2-е определение — 0,0972 г BaSO₄; 100 г породы отдали в раствор: 1-е определение — 0,2083 г BaO (2,7 м-экв.); второе определение — 0,2056 г BaO (2,68 м-экв.).

Таким образом, при действии хлористого бария 100 г породы поглотили 14,8+0,83 м-экв. BaO (0,83 во время сорбции при разбавлении водой) и при пермутировании хлористым натрием отдали в раствор 11,0+2,7 м-экв. BaO. 1,93 м-экв. BaO перешли в пермутуируемое состояние. С этим явлением переходом в пермутуируемое состояние входящих в состав глины катионов мы будем встречаться и дальше. В данном же опыте необходимо обратить внимание на своеобразную сорбцию BaO во время разбавления раствора (табл. 82).

Эта сорбция наблюдается каждый раз до четвертого разбавления. При четвертом разбавлении она сомнительна, а после четвертого разбавления концентрация хлористого бария в растворе каждый раз уменьшается ровно вдвое, что свидетельствует о полном прекращении каких бы то ни было реакций в данной системе. Относить уменьшение концентрации хлористого бария несколько больше, чем это требуется вследствие разбавления водой, за счет ошибок опыта совершенно невозможно, так как точность опреде-

лений, как это видно из параллельных опытов, значительно больше; наконец, неуклонное отступление от правила разбавления в первых трех случаях и неуклонное же следование этому правилу в остальных случаях, за исключением сомнительного, так сказать, переломного, четвертого случая разбавления также говорят за наличие какого-то своеобразного явления сорбции, а не за ошибки опыта. Предположение, что в первых трех случаях разбавления происходит дальнейшее пермутирование барием натрия, кальция и магния исключается, так как первое же разбавление снижает резко концентрацию бария в растворе и в то же время соотношение между концентрациями различных ионов в растворе остается без изменения.

Дальнейшие исследования показали, что это явление наблюдается довольно часто. Своеобразие этой сорбции состоит в том, что величина c_2 (концентрация Ва в глине) продолжает расти, несмотря на падение c_1 (концентрация Ва в растворе). Такой процесс мыслим только в том случае, если адсорбированный барий вступает с составными частями глинистой породы в новую, при данных условиях необратимую реакцию. В этом случае каждый раз при разбавлении водой адсорбированное в предыдущем опыте количество бария вступает в необратимую реакцию и одновременно порода сорбирует новое количество бария пропорционально новой концентрации его в растворе. Таким образом, все количество бария, поглощенное весовой единицей глинистой породы c_2 , в опыте n должно быть пропорционально сумме концентраций в растворе c_1' , c_1'' , c_1''' и т. д.; следовательно, количество поглощенного породой бария при разбавлении должно определяться уравнением

$$c_2^n = K(c_1' + c_2' + \dots c_1^n).$$

Расчет показывает, что наблюдавшееся явление своеобразной сорбции укладывается в рамки этого уравнения. В табл. 82 даны начальные концентрации окиси бария (в виде хлористого бария) в растворе и конечные — вычисленные и найденные. На основании этих чисел составлена табл. 83, в которой приведены концентрации в растворе в момент равновесия c_1 в миллиэквивалентах, концентрации в породе сорбированного (не пермутированного) бария в миллиэквивалентах, найденные и вычисленные по уравнению и величине постоянной K , вычисленной по закону Генри. Вычисленные и найденные величины c_2 показывают удовлетворительное совпадение; для этих вычислений была взята постоянная, вычисленная из результатов первого опыта разбавления — 0,053. Постоянная же K закона Генри показывает резкий ход (табл. 83).

Т а б л и ц а 82

В 100 мл раствора ВаО в г		
c_1 начальная	c_2 в момент равновесия	
	вычисленная	найденная
0,7671	—	0,5403
0,5403	0,2701	0,2673
0,2673	0,1336	0,1318
0,1318	0,0659	0,0651
0,0651	0,0325	0,0326
0,0326	0,0163	0,0168
0,0168	0,0084	0,0090
0,0090	0,0045	0,0042

Т а б л и ц а 83

c_1	c_2 найд.	c_2 вычисл.	K найд.
3,4	0,18	—	0,053
1,7	0,30	0,26	0,177
0,84	0,35	0,32	0,410

Отношение аргиллита из скв. К-500 глуб. 268,25—271,65 м к раствору поваренной соли видно из данных табл. 84. Реакция поваренной соли с породой сопровождалась переходом в раствор небольших количеств окиси алюминия, которая количественно не определялась.

Т а б л и ц а 84

В 100 мл раствора NaCl в г	100 г породы отдали в раствор				ЕСа EMg
	СаО		MgO		
	г	ЕСа	г	EMg	
3,00	0,098	3,5	0,026	1,3	2,3
2,00	0,070	2,5	0,025	1,2	2,1

В целях дальнейшего выяснения свойств аргиллита из скв. К-500 глуб. 268,25—271,65 м была поставлена серия опытов с постепенным разбавлением реагирующего раствора над одной и той же навеской породы, введением нового реагирующего раствора после ослабления первого, новыми и постепенными разбавлениями и т. д. Результаты этих опытов приведены в табл. 85. Во всех опытах 40 г породы реагировали с 200 мл раствора.

В первом опыте порода была обработана 200 мл насыщенного раствора сульфата кальция, в котором содержалось 3% хлористого натрия; поваренная соль, свободная от солей кальция и сульфатов, отвешивалась грубо на технических весах (точность 0,01 г), содержание же кальция определялось точно весовым путем и титрометрически. После трех разбавлений содержание кальция в растворе стало настолько низким, что не могло уже влиять на процесс пермутирования раствором хлористого бария. При первом прибавлении раствора хлористого бария почти был достигнут предел замещения (два определения дали совпавшие цифры — 14,5 м-экв.), найденный в предыдущем опыте, — 14,8 м-экв., несмотря на низкую концентрацию хлористого бария в растворе — 0,1542 г в 100 мл. При втором прибавлении раствора хлористого бария порода поглотила еще 6,0 м-экв. ВаО, хотя концентрация хлористого бария в растворе далеко еще не достигла той величины (0,54 г ВаО в 100 мл раствора), при которой порода поглощает предельное количество окиси бария. При третьем прибавлении раствора хлористого бария порода поглотила еще 3,3 м-экв., причем концентрация бария в растворе почти достигла указанной величины. В общей сложности порода поглотила 23,8 м-экв. окиси бария — на 9,0 м-экв. больше, чем при непосредственном пермутировании аргиллита раствором хлористого бария. Это показывает, что во время реакции с раствором хлористого натрия и сульфата кальция глинистая порода претерпела какие-то изменения. С таким же основанием можно думать, что крепкие растворы хлористого бария при непосредственном действии на глинистую породу снижают ее способность поглощать барий-ион.

Последовательный ход операций	Первый опыт					Второй опыт				
	Раствор 3 г NaCl и 0,1020 г CaO в виде сульфата в 100 мл					Раствор 2 г NaCl и 0,1020 г CaO в виде сульфата в 100 мл				
	Содержание в растворе к концу реакции в 100 мл в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.		Содержание в растворе к концу реакции в 100 мл в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
1-е разбавление водой	1,50	—	0,0444	—	-2,35	1,00	—	0,0384	—	-4,50
2-е То же	0,75	—	0,0200	—	-0,40	0,50	—	0,0120	—	-1,3
3-е » »	0,375	—	0,0068	—	-0,57	0,25	—	0,0055	—	-0,14
1-е прибавление раствора BaCl ₂	0,187	0,1542	He	-14,5*	He	0,13	0,2010	0,0300	-11,4	+4,9
2-е То же	0,093	0,3679	опр. То же	-6,0	опр. То же	0,65	0,4465	0,0220	-2,4	+1,25
3-е » »	0,046	0,5169	» »	-3,3	» »	0,33	0,5926	He	-0,9	He
1-е разбавление водой	0,023	He анализировано				0,16	0,2944	опр. —	0,00	0,0
2-е То же	0,011	0,1829	0,0	6,9	0,0	0,008	0,1458	—	0,00	0,0
3-е » »	0,005	0,1088	0,0	1,4	0,0	0,004	He анализировано			
4-е » »	0,002	0,0670	0,00	0,8	0,0	0,002	0,0379	0,0	0,00	0,0
5-е » »	0,001	0,0394	0,0	0,3	0,0	0,001	0,0202	0,0	0,00	0,0
6-е » »	0,0005	0,0197	0,0	He анализировано		0,0005	0,0101	0,0	He анализировано	
1-е прибавление 10%-ного раствора NaCl	5,00	0,1769	0,0	+11,5	0,0	5,00	0,2014	0,0	+12,8	0,0
1-е разбавление водой	2,50	0,0989	0,0	+0,68	0,0	2,50	0,0858	0,0	-0,97	0,0
2-е То же	1,25	0,0491	0,0	0,00	0,0	1,35	0,0310	0,0	-0,78	0,0
3-е » »	0,62	0,0232	0,0	0,00	0,0	0,62	0,0092	0,0	-0,4	0,0
4-е » »	0,31	0,0103	0,0	0,0	0,0	0,31	He анализировано			
5-е » »	0,16	He анализировано							He анализировано	
1-е прибавление раствора BaCl ₂	0,03	0,1990	0,0	-12,2	0,0	0,08	0,2280	0,0	-10,3	0,0
2-е То же	0,04	0,4119	0,0	-4,6	0,0	0,08	0,4928	0,0	-0,3	0,0
3-е » »	0,02	0,5489	0,0	-2,6	0,0					He
1-е разбавление водой	0,01	0,3269	0,0	+3,4	0,0	0,04	0,2347	0,0	-0,7	0,0
2-е То же	0,005	0,1960	0,0	+2,1	0,0	0,02	0,1146	0,0	-0,2	0,0
3-е » »	0,0025	0,1162	0,0	+1,2	0,0	0,01	0,0575	0,0	0,0	0,0
4-е » »	0,0012	0,0693	0,0	+0,7	0,0				He а н а	
5-е » »	0,000	0,0403	0,0	+0,5	0,0					
6-е » »	0,000	0,0257	0,0	+0,28	0,0					
7-е » »	0,000	0,0162	0,0	+0,22	0,0					
8-е » »	0,000	0,0118	0,0	+0,23	0,0					
9-е » »		He анализировано								
Прибавлен 10%-ный раствор NaCl	5,00	0,1715	0,0	+10,9	0,0	5,00	0,2147	0,0	+13,53	0,0
1-е разбавление водой	2,50	0,0938	0,0	+0,53	0,0	2,50	0,0938	0,0	-0,88	0,0
2-е То же	1,25	0,0462	0,0	0,00	0,0	1,25	0,0351	0,0	-0,77	0,0
3-е » »	9,62	0,0205	0,0	-0,2(?)	0,0	0,62	0,0103	0,0	-0,48	0,0
4-е » »	0,31	0,0097	0,0	0,0	0,0	0,31			He а н а	
Прилито 100 мл 4%-ной HCl	0,16	0,0339	0,111	1,88	19,8	0,16	0,533	0,00	+3,47	0,00
100 г породы отдали в раствор HCl				2,458 г R ₂ O ₃					2,888 г R ₂ O ₃	

* Второе определение—14,5.

** 100 г аргиллита в естественном состоянии отдали в 2%-ный раствор хлористого

гл. б. 268,25 — 271,65 м

Третий опыт					Четвертый опыт				
Раствор 2 г NaCl и 0,0510 г CaO в виде сульфата в 100 мл					Раствор 3 г NaCl и 0,0255 г CaO в виде сульфата в 100 мл				
Содержание в растворе к концу реакции в 100 мл в г			100 г породы отдал в раствор м-эkv.		Содержание в растворе к концу реакции в 100 мл в г			100 г породы отдали в раствор м-эkv.	
NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
1,00	—	0,0204	—	-0,36	1,50	—	0,0170	—	+1,5
0,50	—	0,080	—	-0,4	0,75	—	0,0052	—	-0,6
0,25	—	0,040	—	He	0,375	—	0,0026	—	He опр.
0,13	0,1871	0,0172	-11,8	+2,7	0,187	0,1907	0,0122	-12,1	+1,94
0,065	0,4444	0,0152	-2,35	+1,18	0,093	0,0431	0,0060	-2,3	0,0
0,033	0,5942	He опр.	-0,75	He	0,046	0,5952	He	-0,64	He опр.
0,016	0,2912	—	-0,38	0,00	0,023	0,2964	0,00	0,00	0,00
0,008	0,1451	—	0,00	0,00	0,011	0,1474	0,0	0,00	0,0
0,004	He анализировано				0,005	He анализировано			
0,002	0,0383	0,0	0,00	0,0	0,0025	0,0355	0,00	0,00	0,0
0,001	0,0187	0,0	0,00	0,0	0,0012	0,0181	0,0	0,00	0,0
0,0005	0,0093	0,0	He анализи- ровано		0,0006	0,0090	He анализировано		
5,00	0,2060	0,0	+13,1	0,0	5,00	0,2071	0,0	+13,2	0,0
2,50	0,0874	0,0	-1,02	0,0	2,50	0,0894	0,0	-0,9	0,0
1,25	0,0307	0,0	-0,84	0,0	1,25	0,0315	0,0	-0,85	0,0
0,62	0,0597	0,0	-0,37	0,0	0,62	0,0089	0,0	-0,4	0,0
0,31	He анализировано				0,31	He анализировано			
б а в л я л и с ь									
0,16	0,2313	0,0	-10,1	0,0	0,16	0,2300	0,0	-10,2	0,0
0,08	0,4820	0,0	-1,1	0,0	0,08	0,4793	0,0	-1,2	0,0
п р и б а в л я л и									
0,04	0,2344	0,0	-0,4	0,0	0,04	0,2355	0,0	-0,27	0,0
0,02	0,1146	0,0	-0,2	0,0	0,02	0,1169	0,0	-0,04	0,0
0,01	0,0560	0,0	-0,1(?)	0,0	0,01	0,0591	0,0	0,0	0,0
л и з и р о в а н о									
б а в л я л и с ь									
5,00	0,2168	0,0	+13,68	0,0	5,00	0,2161	0,0	+13,61	0,0
2,50	0,0938	0,0	-0,96	0,0	2,50	0,0955	0,0	-0,82	0,0
1,25	0,0351	0,0	-0,76	0,0	1,25	0,0364	0,0	-0,74	0,0
0,62	0,0113	0,0	-0,46	0,0	0,62	0,0097	0,0	-0,51	0,0
л и з и р о в а н о									
0,16	0,0554	0,1216	+3,4	21,7	0,16	0,0312	0,116	+1,9	+20,7**
2,940 г R ₂ O ₃					3,13 г R ₂ O ₃				

водорода 2,784 г R₂O₃ и 0,810 г CaO (28,9 м-эkv.).

Дальнейшие исследования внесли полную ясность в этот вопрос. После третьего прибавления раствора хлористого бария начались разбавления раствора водой. После первого разбавления равновесный раствор не анализировался с той целью, чтобы после второго разбавления при анализе получить более заметную экспериментально разницу в концентрациях. Ожидалось, что и в данном случае при разбавлениях водой будет иметь место адсорбция согласно уравнению

$$c_2^n = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n).$$

Оказалось, однако, что в данном случае аргиллит отдает в раствор окись бария и притом в таких количествах (6,9 м-экв.), которые уже не могут вызывать никаких сомнений. При третьем, четвертом и пятом разбавлениях аргиллит продолжал отдавать в раствор окись бария каждый раз все в меньшем количестве. В общей сложности при разбавлении водой в раствор перешло все то количество окиси бария (9,4 м-экв.), которое было поглощено сверх предельной обменной способности аргиллита (9,0). Полученные цифры говорили с полной определенностью, что это количество окиси бария (9,4 м-экв.) было адсорбировано аргиллитом согласно закону Генри, однако отсутствие анализа раствора после первого разбавления не позволяло произвести необходимые пересчеты.

После шестого разбавления порода была обработана 5%-ным раствором хлористого натрия (прилито 100 мл 10%-ного раствора). Порода выделила в раствор 11,5 м-экв. окиси бария (оставшийся в растворе после разбавлений хлористый барий во всех случаях принимался в расчет); при первом разбавлении водой в раствор перешло еще 0,68 м-экв. окиси бария. При следующих трех разбавлениях ни отдачи в раствор, ни поглощения бария не наблюдалось; имело место лишь разбавление раствора; в общей сложности порода выделила меньше окиси бария, чем поглотила. После пятого разбавления без анализа было снято 100 мл раствора и добавлено 100 мл раствора хлористого бария (в 100 мл — 0,7671 г ВаО). Порода поглотила 12,2 м-экв. ВаО, — меньше, чем при предыдущем прибавлении, хотя концентрация хлористого бария в растворе в момент равновесия была больше; при втором и третьем прибавлении раствора хлористого бария также имело место поглощение; за все три раза аргиллит поглотил 19,4 м-экв. окиси бария. При разбавлениях водой происходила отдача в раствор окиси бария все в меньших и меньших количествах, пока при восьмом разбавлении концентрация его в растворе сделалась слишком мала, чтобы можно было говорить об определениях требуемой точности. После девятого разбавления раствор не анализировался; были только сняты 100 мл и заменены таким же объемом 10%-ного раствора хлористого натрия. Пермутирование породы поваренной солью в этом случае протекало почти так же, как и в предыдущем; при разбавлениях водой никаких реакций не происходило.

Переход бария в раствор при разбавлениях водой после второй обработки аргиллита раствором хлористого бария протекал согласно закону Генри, как это можно видеть из результатов пересчета, собранных в табл. 86.

В табл. 86 c_1 — концентрация хлористого бария в растворе, выраженная в миллиэквивалентах на 100 мл в момент равновесия; c_2 — выраженное в миллиэквивалентах количество окиси бария, отданное 100 г породы в раствор; отношение между этими количествами постоянно; величины для c_2 , вычисленные из среднего значения постоянной, хорошо совпадают с найденными; значения для постоянной также показывают небольшие и притом неправильные колебания.

Таблица 86

c_1 найд.	c_2 найд.	c_2 вычисл.	K
4,2	3,4	3,52	0,81
2,4	2,1	2,02	0,87
1,4	1,2	1,18	0,86
0,9	0,7	0,76	0,77
0,56	0,5	0,47	0,89

Среднее для $K = 0,84$.

В табл. 87 c_1 имеет то же значение, что и в предыдущей таблице, а c_2 означает количество адсорбированного (не пермутируемого) бария, выраженное в миллиэквивалентах и содержащееся в 100 г породы. И в данном случае величины для c_2 , вычисленные из среднего значения постоянной, показывают хорошие совпадения с найденными; постоянная показывает также небольшие и притом неправильные колебания.

Таблица 87

c_1 найд.	c_2 найд.	c_2 вычисл.	K_1
4,2	5,2	5,4	1,24
2,4	3,1	3,1	1,29
1,4	1,9	1,8	1,35
0,9	1,20	1,16	1,33
0,56	0,70	0,72	1,25

Среднее для $K_1 = 1,29$

Это явление сорбции окиси бария согласно закону Генри не наблюдается в других опытах (опыты 2, 3 и 4) этой же серии; не имело оно места и при прямом действии хлористого бария на эту же породу, как было выяснено выше; следовательно, эта способность сорбировать окись бария согласно закону Генри из крепких растворов хлористого бария и отдавать ее в раствор согласно тому же закону при разбавлении раствора водой была вызвана в породе предварительной обработкой раствором, содержащим в 100 мл 3 г хлористого натрия и 0,1020 г сульфата кальция; именно эти концентрации обусловили появление в породе нового свойства. В остальных трех опытах порода также обрабатывалась предварительно раствором хлористого натрия и сульфата кальция, но концентрации солей были ниже и не вызвали появления способности сорбировать окись бария согласно закону Генри. Ниже мы найдем полное подтверждение правильности такой точки зрения на изменение поглотительной способности глинистой породы под влиянием растворов кальциевых солей.

Не исключена возможность наличия такой способности сорбировать окись бария у глинистых пород в естественном состоянии; такая порода при испытании ее раствором хлористого бария с целью определения степени солёности воды бассейна, в котором она отлагалась, дает слишком высокое значение коэффициента $ENa : ECa$, так как количество окиси бария, затраченной на замещение в породе окисей магния, кальция и щелочных металлов, сильно повышается количеством адсорбированной окиси бария. Такое явление может наблюдаться как раз у глинистых пород, отлагав-

шихся в пресноводном бассейне, что неизбежно должно привести к неправильному заключению на основании величины коэффициента $E_{Na} : E_{Ca}$. В этом случае разбавление раствора позволит выяснить, сопутствовала ли сорбция явлению пермутирования или нет. Необходимо отметить еще одно ярко проявившееся в этом опыте явление, имеющее большое значение для решения ряда чисто геологических вопросов. Как обменная способность, так и сорбционная падают при повторении пермутирования хлористым барием. При первом пермутировании обменная способность была 14,5, т. е. достигла почти той величины (14,8), которая была найдена при непосредственном действии раствора хлористого бария на аргиллит; максимальная сорбционная способность в этом случае выражалась цифрой 9,4. После обработки раствором поваренной соли при новом пермутировании хлористым барием обменная способность упала до 12,2 м-экв., а сорбционная — до 8,63 м-экв.

В следующих трех опытах при действии растворов хлористого натрия и сульфата кальция различных концентраций порода вел себя так, как надо было ожидать на основании наших знаний о явлениях пермутирования. Во втором опыте, несмотря на присутствие в растворе хлористого натрия, порода поглотила значительное количество окиси кальция (4,5 м-экв.), так как концентрация гипса высока; в первом опыте, когда концентрация гипса была та же, а концентрация хлористого натрия выше, порода поглотила значительно меньше окиси кальция (2,35 м-экв.). В третьем опыте с пониженной концентрацией сульфата кальция (0,0510 г CaO) порода поглотила очень мало окиси кальция (0,36 м-экв.) и, наконец, в четвертом опыте при высокой концентрации хлористого натрия (3,0%) и низкой сульфата кальция порода отдала в раствор 1,5 м-экв. окиси кальция. В связи с этими изменениями коэффициент солености $E_{Na} : E_{Ca}$, найденный равным 4,9 при непосредственном действии раствора хлористого бария, получил следующие значения в этих опытах: в первом — 2,0, во втором — 1,11, в третьем — 5,9 и в четвертом — 18,9. В четвертом опыте коэффициент по своему значению приблизился к таковому морских глинистых пород (10—11), что и понятно; реагирующим с ним раствор содержал 3% поваренной соли, как и вода пермского моря в районе р. Воркуты; но так как этот раствор содержал меньше (0,0255 г CaO в 100 мл) сульфата кальция, чем вода пермского моря (0,0520 г), то коэффициент солености породы в этом опыте оказался несколько выше. Это показывает, что результат реакций обмена пермутитового характера определяется концентрациями всех солей, находящихся в растворе, как бы малы они не были по сравнению с преобладающей по своей концентрации солью, предназначенной для пермутирования. Поэтому все рассмотренные выше теоретические построения Фагелера следует считать совершенно не отвечающими происходящим процессам в системах глина—раствор и почва—раствор.

При рассматривании результатов второго, третьего и четвертого опытов бросается в глаза большое их сходство между собой и столь же большое отличие от результатов первого опыта.

При первом пермутировании раствором хлористого бария во всех трех случаях имело место одно лишь замещение барием кальция, магния и щелочных металлов аргиллита, о чем ясно говорит тот факт, что количество поглощенного бария в каждом опыте отвечает величине общей обменной способности аргиллита (14,8), найденной при непосредственном пермутировании хлористым барием: 1) 14,7, 2) 14,9 и 3) 14,4. В связи с этим при разбавлении раствора во всех трех опытах не наблюдалась отдача в раствор бария, согласно закону Генри; в некоторых случаях ско-

рее можно было бы подозревать поглощение бария из раствора, если бы уменьшение концентрации по сравнению с вычисленной по правилу разбавления не лежало близко к ошибкам определений. При втором пермутировании хлористым барием поглощение породой бария имело место не только при увеличении концентрации бария вследствие прибавления новых порций раствора хлористого бария, но и при первых двух разбавлениях водой; во втором опыте такое поглощение было выражено наиболее ярко. В общей же сложности количество поглощенного бария было меньше, чем при первом пермутировании, т. е. и при этих опытах обменная способность аргиллита уменьшалась при повторных пермутированиях; это яснее видно из сопоставления соответствующих цифр в табл. 88.

Таблица 88

Пермутирование	Непосредственно	1-й опыт	2-й опыт	3-й опыт	4-й опыт
Первое	14,59	14,14	14,7	14,9	15,04
Второе	12,12	10,8	11,5	11,9	11,7

Это обстоятельство имеет большое значение при определении условий отложения эстуариевых и дельтовых образований. При втором пермутировании растворами хлористого бария наблюдалось совершенно ясно поглощение из раствора бария, причем количество поглощенного в каждом опыте бария пропорционально концентрации раствора; это особенно ясно видно из данных третьего опыта: 1) концентрация в растворе — 3 м-экв., поглощено 0,4 м-экв.; 2) концентрация в растворе 1,5 м-экв., поглощено 0,2 м-экв.; 3) концентрация в растворе 0,73 м-экв., поглощено 0,1 м-экв. Однако небольшое число наблюдений и малые количества сорбированного бария не позволяют обсуждать это явление. Можно только утверждать, что и в этих случаях адсорбция другим законам; при разбавлении раствора сорбция продолжается, между тем в силу обратимости явлений сорбции надо было ожидать отдачи в раствор части количества бария, поглощенного из более концентрированного раствора. Здесь, следовательно, адсорбированный барий сейчас же вступает в какую-то необратимую реакцию с составной частью глинистой породы; и в этом случае мы имеем комбинацию сорбции по закону Генри с какой-то химической реакцией. Необходимо обратить внимание еще на одно весьма важное обстоятельство; указанное явление сорбции не наблюдалось при первом пермутировании раствором хлористого бария и появилось лишь при втором; следовательно, обработка глин растворами солей может вызывать у них появление новых свойств; во всяком случае такая обработка меняет характер и величину сорбции.

При пермутировании поваренной солью имел место естественный переход бария в раствор, причем не весь поглощенный ранее барий был вытеснен из аргиллита, что снова подтверждает вывод о переходе некоторого количества бария в пермутурируемое состояние. При разбавлении растворов водой часть вытесненного бария снова поглощалась аргиллитом; это явление наблюдается во всех трех опытах, причем числа очень близки и разницы лежат

в пределах ошибок опыта; замечательно, что при втором пермутации раствором поваренной соли это явление повторилось с теми же числовыми результатами. Можно было ожидать, что и в данном случае процесс сорбции сопровождается химической реакцией, как это имело место при непосредственном пермутации аргиллита раствором хлористого бария, и весь процесс укладывается в рамки уравнения

$$c_2^n = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n).$$

Оказалось, однако, что в данном случае явление более сложно; пока имеются основания думать, что здесь протекают два процесса параллельно и независимо друг от друга; каждый процесс состоит из сорбции и необратимой химической реакции за счет сорбированного бария; поэтому количество поглощенного бария в каждом процессе должно определяться только что приведенным уравнением, а суммарное количество бария, поглощенное в обоих процессах, должно определяться уравнением

$$c_2^n = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n)^2$$

по понятным основаниям. Результаты пересчетов по этому уравнению приведены в табл. 89.

Таблица 89

Пермутация	Аргиллит+раствор 2% NaCl и 0,102% CaO в виде CaSO ₄ ; концентрации в м-эquiv.				Аргиллит+раствор 2% NaCl и 0,051% CaO в виде CaSO ₄ ; концентрации в м-эquiv.				Аргиллит+раствор 3% NaCl и 0,0255% CaO в виде CaSO ₄ ; концентрации в м-эquiv.			
	c ₁	c ₂ найд.	c ₂ вычисл.	K	c ₁	c ₂ найд.	c ₂ вычисл.	K	c ₁	c ₂ найд.	c ₂ вычисл.	K
Первое	1,1	0,97	—	0,88	1,14	1,02	—	0,9	1,16	0,9	—	0,77
	0,40	1,75	1,80		0,40	1,86	2,07		0,41	1,75	1,89	
	0,12	2,15	2,31		0,12	2,23	2,43		0,11	2,15	2,17	
Второе	1,2	0,88	—	0,73	1,2	0,96	—	0,8	1,24	0,82	—	0,66
	0,45	1,65	1,98		0,45	1,72	2,17		0,47	1,56	1,97	
	0,14	2,13	2,33		0,14	2,18	2,56		0,13	2,07	2,22	

Совпадения вычисленных и найденных величин c₂ достаточно хороши, если принять во внимание значительную ошибку опыта при определении небольших концентраций растворов. Здесь, конечно, не может быть случайности; явление повторялось в каждом опыте, а полученные в трех опытах числа близки между собой; близки между собой и величины постоянных. Надо, однако, заметить, что среднее значение постоянной всех трех опытов при первом пермутации раствором хлористого натрия (0,85) больше такового при втором пермутации (0,73); это указывает на то, что способность породы реагировать указанным образом постепенно падает по мере повторения пермутаций и в конце концов может дойти до нуля; этот вывод носит предварительный характер и требует новых подтверждений; они и будут приведены дальше.

Если вычислить количества поглощенной породой и отданной в раствор окиси бария для всех четырех опытов, то окажется, что первая сумма больше второй. Чтобы установить окончательно факт перехода бария в пермутуемое состояние, во всех четырех опытах под конец породы были обработаны 2%-ным раствором хлористого водорода (взбалтывание в течение двух суток), а в растворе определено содержание полуторных окислов, бария и кальция.

В первом опыте не наблюдались явления сорбции, сопровождаемые необратимой реакцией сорбированной окиси бария с составными частями аргиллита; по расчету к концу опытов в породе осталось 1,56 м-экв. окиси бария; соляная кислота извлекла 1,88 м-экв.; совпадение очень хорошее, если принять во внимание, что во время опыта было сделано 32 операции, каждая из которых сопровождалась тремя пипетированиями. В остальных трех опытах наблюдалась своеобразная сорбция, сопровождавшаяся необратимыми реакциями; это сказалось в том, что количество окиси бария, оставшееся в аргиллите к концу опытов, в этих случаях было значительно больше, чем в первом опыте: во втором—4,15 м-экв., в третьем—4,33 и в четвертом—4,16 м-экв.; снова мы видим хорошие совпадения чисел. Оказывается дальше, что эти числа совпадают с количествами окиси бария, поглощенной после пермутирования хлористым натрием: во втором опыте — 4,26, в третьем — 4,41 и четвертом — 4,22.

Соляная кислота в этих опытах не извлекла всей оставшейся в породе окиси бария; во втором опыте не растворилось 0,85 м-экв., в третьем — 0,93 и в четвертом — 2,26.

Поразительные цифры получились для окиси кальция, извлекаемой из породы 2%-ной соляной кислотой. Из породы в естественном состоянии извлечено 28,9 м-экв. на 100 г аргиллита, в первом опыте — 19,8, во втором — 0,0, в третьем—21,7, в четвертом—20,7. Если взять для количества извлеченной соляной кислотой окиси кальция среднюю величину из первого, третьего и четвертого опытов, то окажется, что пермутированные породы содержали почти на 30% (28,3) меньше растворимой в соляной кислоте окиси кальция; это обстоятельство мало понятно; но уже совершенно непонятно, что во втором опыте порода не содержала растворимой в слабой соляной кислоте окиси кальция. Однако дальнейшие исследования проливают достаточно яркий свет на все эти явления.

Полученные в этой серии опытов результаты были столь интересны и в то же время столь неожиданны и так мало понятны с точки зрения наших обычных химических представлений, что необходимо было найти подтверждение в новом ряде цифр; с этой целью была предпринята вторая серия опытов с тем же аргиллитом. Полученные результаты даны в табл. 90 и 91.

В первом опыте при поочередном пермутировании хлористым барием и хлористым натрием в сумме было поглощено 42,08 м-экв. ВаО и отдано в раствор 39,34 м-экв.; таким образом, в этом опыте также констатируется переход окиси бария в пермутируемое состояние (2,74 м-экв.).

Во втором опыте в сумме было поглощено окиси бария (за исключением последнего пермутирования раствором хлористого бария) 30,07 м-экв., а отдано в раствор 27,05 м-экв.; снова обнаруживается переход части окиси бария (3,0 м-экв.) в пермутируемое состояние.

В третьем опыте, где пермутирование началось раствором гипса, и во второй половине после действия на аргиллит хлористого натрия продолжалось раствором гипса, оказалось, что окись бария, поглощенная в первой половине опыта, не переходила в пермутируемое состояние, окись же кальция в значительной части (5,42 м-экв.) перешла в пермутируемое состояние (в сумме поглощено 39,78 м-экв., а отдано в раствор 34,36 м-экв. окиси кальция).

В четвертом опыте пермутирование началось хлористым натрием, сменилось раствором хлористого бария и после действия хлористого натрия продолжалось во второй половине раствором сульфата кальция; в этом случае устанавливается переход в пермутируемое состояние окиси бария (поглощено 17,89 м-экв., а отдано в раствор 13,65 м-экв.), для кальция же, входившего в состав исходной породы, обнаруживается переход в пермутируемое состояние; в самом деле, весь входящий в состав исходной

К-500 глуб. 268,25—271,65 м, аргиллит с антракозидами и крылышками насекомых

Ход операций	1-й опыт					2-й опыт				
	40 г породы и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл 0,7671 г BaO)					40 г породы и 200 мл раствора (в 100 мл 3,0 г NaCl и 0,0900 г CaO)				
	в 100 мл раствора к концу реакции в г			100 г породы отдали в рас- твор м-экв.		в 100 мл раствора к концу реакции в г			100 г породы отдали в рас- твор м-экв.	
	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
Прибавление реак- тива	—	—	—	—	—	3,00	0,00	0,0864	0,00	-0,64
1-е разбавление водой	—	—	—	—	—	1,50	0,00	0,0384	0,00	-0,86
2-е То же	—	—	—	—	—	0,75	0,00	0,0128	0,00	-1,14
3-е » »	—	—	—	—	—	0,38	0,00	0,0056	0,00	0,00
4-е » »	—	—	—	—	—	Не анализировано				
1-е прибавление BaCl ₂	0,00	0,5511	0,0120	-14,1	+2,1	0,095	0,2012	—	-11,89	—
2-е То же	—	—	—	—	—	0,048	0,4425	—	-2,71	—
3-е » »	—	—	—	—	—	0,024	0,5923	—	-0,81	—
1-е разбавление водой	0,00	0,2733	—	-0,15	—	0,012	0,2933	—	-0,19	—
2-е То же	0,00	0,1314	—	-0,34	—	0,006	0,1469	—	-0,000	—
3-е » »	0,00	0,0664	—	0,00	—	0,00	0,0741	—	0,00	—
4-е » »	0,00	0,0341	—	0,00	—	0,00	0,0394	—	+0,15	—
5-е » »	Не анализировано					0,00	0,0206	—	+0,06?	—
6-е » »	» »					0,00	0,0131	—	+0,18	—
7-е » »	» »					0,00	0,0091	—	+0,16	—
8-е » »	Не разбавлялись					0,00	0,0055	—	+0,06?	—
Прибавлен раствор NaCl	5,00	0,1960	—	+12,63	—	5,00	0,1934	—	+12,61	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0812	—	-1,1	—	2,50	0,0828	—	-0,91	—
2-е То же	1,25	0,0315	—	-0,58	—	1,25	0,0321	—	-0,61	—
3-е » »	0,62	0,0084	—	-0,47	—	0,62	0,0084	—	-0,49	—
4-е » »	0,31	0,0042	—	0,00	—	0,31	0,0029	—	-0,01?	—
5-е » »	Не анализировано									
1-е прибавление раствора BaCl ₂	0,08	0,2302	—	-10,0	—	0,08	0,2326	—	-9,93	—
2-е То же	0,04	0,4825	—	-1,05	—	0,04	0,4737	—	-1,53	—
3-е » »	0,02	0,6180	—	-0,44	—	0,02	0,6138	—	-0,43	—
1-е разбавление водой	0,01	0,3018	—	-0,47	—	0,01	0,2981	—	-0,57	—
2-е То же	0,005	0,1472	—	-0,24	—	0,005	0,1490	—	0,00	—
3-е » »	0,00	0,0728	—	0,00	—	0,00	0,0779	—	+0,22	—
4-е » »	0,00	0,0376	—	0,00	—	0,00	0,0396	—	0,00	—
5-е » »	0,00	0,0176	—	0,00	—	0,00	0,0257	—	+0,38	—
6-е » »	0,00	0,0113	—	+0,25	—	0,00	0,0142	—	+0,1	—
7-е » »	0,00	0,0076	—	+0,13	—	0,00	0,0105	—	+0,22	—
8-е » »	0,00	0,0066	—	+0,18	—	0,00	0,009	—	+0,23	—
Прибавление NaCl	5,00	0,1763	—	+11,07	—	5,00	0,1964	—	+12,8	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0749	—	-0,87	—	2,50	0,0796	—	-1,2	—
2-е То же	1,25	0,0328	—	-0,30	—	1,25	0,0300	—	-0,63	—
3-е » »	0,62	0,0071	—	-0,61	—	0,62	0,0084	—	-0,43	—
4-е » »	0,31	0,00354	—	0,00	—	0,31	0,0034	—	-0,05?	—
5-е » »	Не анализировано									
1-е прибавление BaCl ₂	0,08	0,2373	—	-9,53	—	0,08	0,2278	—	-10,2	—
2-е То же	0,04	0,4888	—	-0,87	—	0,04	0,4838	—	-0,89	—
3-е » »	0,02	0,6244	—	-0,23	—	0,02	0,6202	—	-0,34	—
1-е разбавление водой	0,01	0,3062	—	-0,39	—					

Таблица 90 (окончание)

Ход операций	1-й опыт					2-й опыт				
	40 г породы и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл 0,7671 г BaO)					40 г породы и 200 мл раствора (в 100 мл 3,0 г NaCl и 0,0900 г CaO)				
	в 100 мл раствора к концу реакции в г			100 г породы отдали в рас- твор м-экв.		в 100 мл раствора к концу реакции			100 г породы отдали в рас- твор м-экв.	
	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
2-е разбавление водой	0,005	0,1478	--	-0,34	--					
3-е То же	0,002	0,0755	--	+0,1	--					
4-е » »	0,001	0,0389	--	+0,1	--					
5-е » »	0,00	0,0221	--	+0,17	--					
6-е » »	0,00	0,0158	--	+0,30	--					
7-е » »	0,00	0,0097	--	+0,18	--					
8-е » »	0,00	0,0068	--	+0,13	--					
Прилит раствор NaCl	5,00	0,2165	--	+14,1	--					

Примечания. Во 2-м опыте: BaO поглощено за исключением последнего пермутирования BaCl₂ 30,07 и отдано 27,05.

В 1-ом опыте: BaO поглощено 42,08; отдано 39,34; разница -2,74; сорбиров после пермутир. р-ств. NaCl - 3,93.

породы пермутируемый кальций был вытеснен натрием в самом же начале опыта (2,9 м-экв.); в дальнейшем пермутируемый кальций мог попасть в породу только из раствора; в сумме из раствора было поглощено 30,59 м-экв. окиси кальция, а отдано в раствор 36,64 м-экв.; следовательно, 6 м-экв. окиси кальция, входившие ранее в состав породы и не пермутировавшиеся ни хлористым натрием, ни хлористым барием, приобрели способность пермутироваться.

В первом и втором опытах данной серии после пермутирования хлористым барием сорбция окиси бария замечается только при первых двух разбавлениях; процесс, следовательно, протекает так же, как и в соответствующих опытах первой серии. В этой серии опытов после пермутирования раствором хлористого натрия бариевого производного при разбавлениях водой наблюдалась та же своеобразная сорбция окиси бария, которая подчиняется уравнению

$$c_2 = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n)^2,$$

как это видно из чисел, сопоставленных в табл. 92.

Легко видеть, что в данной серии опытов были получены для этой своеобразной сорбции и числа, и постоянные K , очень близкие к тем, которые дала первая серия опытов. Следовательно, несмотря на малые числа, теперь можно утверждать, что эта своеобразная сорбция действительно имеет место и упорно репродуцируется при повторении опытов даже с некоторыми изменениями в порядке пермутирования выбранными солями (хлористый барий, хлористый натрий и сульфат кальция).

При второй серии опытов было замечено очень интересное явление, которое в первой серии не было констатировано, так как во втором, третьем и четвертом опытах после второго пермутирования хлористым барием вначале разбавленные растворы не анализировались, а затем разбавления были прекращены. В первом опыте после первого пермутирования хлористым барием при первых двух разбавлениях обнаружено небольшое поглощение окиси бария из раствора, при третьем и четвертом никакой реакции не было замечено, а при дальнейших разбавлениях растворы не анализировались, так как на основании результатов анализа растворов при

Таблица 91

К-500 глуб. 268,25—271,65 м, аргиллит

Ход операций	3-й опыт					4-й опыт				
	40 г породы и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл 0,0900 г CaO)					40 г породы и 200 мл 3%-ного раствора NaCl				
	в 100 мл к концу реакции в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл к концу реакции в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
1-е прибавление раствора	0,00	0,00	0,0336	0,00	-10,1	3,00	0,00	0,0164	0,00	2,9
1-е разбавление водой	0,00	0,00	0,0164	0,00	0,00	1,50	0,00	0,0080	0,00	0,00
2-е » »										
3-е » »										
4-е » »										
1-е прибавление BaCl ₂	0,00	0,2206	—	-10,0	—	0,09	0,1866	—	-12,84	—
2-е » »	0,00	0,4586	—	-2,17	—	0,045	0,4473	—	-1,92	—
3-е » »	0,00	0,5960	—	-1,1	—	0,023	0,5947	—	-0,81	—
1-е разбавление водой	0,00	0,2960	—	-0,13	—	0,012	0,2970	—	0,00	—
2-е » »	0,00	0,1435	—	-0,29	—	0,006	0,1495	—	0,00	—
3-е » »	0,00	0,0720	—	-0,00	—	0,00	0,0751	—	0,00	—
4-е » »										
5-е » »	0,00	0,0202	—	+0,15	—	0,00	0,0208	—	+0,12	—
6-е » »	0,00	0,0129	—	+0,17	—	0,00	0,0131	—	+0,18	—
7-е » »	0,00	0,0087	—	+0,14	—	0,00	0,0087	—	+0,14	—
Прибавление NaCl	5,00	0,1893	—	+12,34	—	5,00	0,2026	—	+13,21	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0811	—	-0,89	—	2,50	0,0853	—	-1,06	—
2-е » »	1,25	0,0297	—	-0,71	—	1,25	0,0328	—	-0,66	—
3-е » »	0,62	0,0100	—	-0,31	—	0,62	0,0096	—	-0,44	—
4-е » »	0,31	0,0034	—	-0,10 (?)	—	0,31	0,0024	—	-0,16	—
1-е прибавление гипса	0,16	0,0000	0,0016	0,00	-7,75	0,16	0,000	0,000	0,00	-7,93

Ход операций	3-й опыт					4-й опыт				
	40 г породы и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл 0,0900 г CaO)					40 г породы и 200 мл 3%-ного раствора NaCl				
	в 100 мл к концу реакции в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл к концу реакции в г			100 г породы отдали в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	CaO	BaO	CaO
2-е прибавление гипса	0,08	0,0000	0,0156	0,00	-5,4	0,08	0,000	0,0140	0,00	-5,55
3-е » »	0,04	0,000	0,0380	0,00	-2,64	0,04	0,000	0,0378	0,00	-2,93
1-е разбавление водой	0,02	0,000	0,0204	0,00	0,00	0,02	0,000	0,0180	0,00	0,00
2-е » »	0,01	0,000	0,0100	0,00	0,00	0,01	0,000	0,0078	0,00	0,00?
3-е » »	0,005	0,000	0,0040	0,00	0,00	0,005	0,000	0,0028	0,00	0,00?
Прибавлен. раствор NaCl	5,00	0,000	0,0956	0,00	+17,07	5,00	0,000	0,0928	0,00	+16,57
1-е разбавление водой	2,50	0,000	0,0456	0,00	-0,46	2,50	0,000	0,0438	0,00	-0,46
2-е » »	1,25	0,000	0,0192	0,00	-0,60	1,25	0,000	0,0164	0,00	-0,96
3-е » »	0,62	0,000	0,0080	0,00	-0,29	0,62	0,000	0,0076	0,00	-0,14
4-е » »	0,31	0,000	0,0036	0,00	0,00	Не анализировано				
1-е прибавление CaSO ₄	0,16	0,000	0,0088	0,00	-6,8	0,16	0,000	0,0094	0,00	-6,7
2-е » »	0,08	0,000	0,0344	0,00	-2,67	0,08	0,000	0,0326	0,00	-3,05
3-е » »	0,04	0,000	0,0538	0,00	-1,5	0,04	0,000	0,0538	0,00	-1,34
1-е разбавление водой	0,02	0,000	0,0270	0,00	0,00	0,02	0,000	0,0276	0,00	0,00
2-е » »	0,01	0,000	0,0136	0,00	0,00	0,01	0,000	0,0148	0,00	0,00
3-е » »	0,00	0,000	0,0084	0,00	+0,29	0,00	0,000	0,0112	0,00	+0,67
4-е » »	0,00	0,000	0,0066	0,00	+0,40	0,00	0,000	0,0056	0,00	0,00
5-е » »	} Не анализировано									
6-е » »	} Не анализировано									
1-е прибавление NaCl	5,00	0,000	0,930	0,00	+16,6	5,00	0,000	0,0924	0,00	+16,5
1-е разбавление водой	2,50	0,000	0,376	0,00	-1,57	2,50	0,000	0,0376	0,00	-1,58

Примечания.

В 4-ом опыте: BaO поглощено 16,89, отдано 13,65; CaO поглощено 30,59, отдано 33,07.

В 3-м опыте: BaO поглощено 13,69, отдано 14,35; CaO поглощено 39,78, отдано 34,36.

3-й опыт				2-й опыт				4-й опыт			
c_1 м-экв.	c_2 найд. м-экв.	c_2 вычисл. м-экв.	K	c_1 м-экв.	c_2 найд. м-экв.	c_2 вычисл. м-экв.	K	c_1 м-экв.	c_2 найд. м-экв.	c_2 вычисл. м-экв.	K
1,06	0,89	—	0,83	1,08	0,91	—	0,84	1,12	1,06	—	0,95
0,39	1,60	1,74	0,83	0,42	1,52	1,89	0,84	0,42	2,72	2,25	0,95
0,13	1,91	2,07	0,83	0,11	2,01	2,18	0,84	0,12	2,15	2,63	0,95
0,044	2,01	2,17	0,83	0,03	2,02	2,26	0,84				
				1,04	1,2	—	1,15				
				0,39	1,83	2,35	1,15				
				0,11	2,26	2,72	1,15				
				0,044	2,31	2,89					

предыдущих двух разбавлениях нельзя было ожидать каких-либо явлений сорбции. При разбавлениях же после второго пермутирования хлористым барием, начиная с шестого, а после третьего пермутирования, начиная с третьего разбавления, наблюдалась отдача породой в раствор приблизительно одного и того же количества окиси бария вне какой бы то ни было зависимости от концентрации раствора. Это интересное и своеобразное явление выражалось очень малыми числами и могло бы быть отнесено за счет ошибок опыта; но оно упорно повторялось при каждом разбавлении; числа показывали естественные колебания, но знак ни разу не менялся за все время опыта (шесть разбавлений). При втором опыте это явление повторилось два раза после первого и второго пермутирования хлористым барием; числа были близки к тем, которые дал первый опыт.

В третьем и четвертом опытах пермутирование хлористым барием производилось один раз; в обоих опытах наблюдалось то же явление отдачи породой в раствор одинаковых количеств окиси бария, независимо от концентрации раствора. Характерно, что это явление наблюдается только в последних трех-четырех разбавлениях раствора, а в предыдущих двух-трех разбавлениях не наблюдается ни поглощения породой окиси бария, ни отдачи ее в раствор. Числа, выражающие это явление, были получены в этих последних двух опытах того же порядка, что и в предыдущих. В третьем и четвертом опытах было замечено, кроме того, что при третьем и четвертом разбавлении после пермутирования сульфатом кальция порода отдает в раствор заметные количества окиси кальция. Эти замечательные явления, находящиеся в явном противоречии с нашими обычными химическими представлениями, в описанных опытах были едва заметны даже для зоркого наблюдателя. Но они проявились достаточно ярко при третьей серии опытов, что и поставило существование таких своеобразных превращений в глинистых образованиях вне всяких сомнений.

Приведенные результаты исследования глинистых осадочных пород показывают, что при действии на них растворов солей наряду с обычной и главной реакцией обмена катионами протекают другие процессы, сводящиеся к поглощению катиона из раствора или же отдаче его породой в раствор; из поглощенных катионов некоторое количество претерпевает дальнейшие изменения и переходит в пермутуируемое состояние. Одновременно часть входящего в состав породы кальция, не показавшего способности обмениваться на натрий или барий, после обработки растворами солей переходит в пермутуируемое состояние. На течение этих процессов оказывают влияние как концентрации находящихся в растворе солей, так и их химический характер.

Мы уже видели выше, что при образовании солей черного анилина соляная и азотная кислоты не равноценны, несмотря на одинаковую сте-

пень диссоциации. Это своеобразное действие на коллоид даже одного и того же электролита, но разных концентраций, найдет новое подтверждение в дальнейших исследованиях и получит объяснение. Из всего этого можно сделать вывод, что реакция обмена катионами значительно осложняется указанными побочными реакциями, что и делает весь процесс взаимодействия глинистых пород с растворами солей необратимым, для главной же реакции обмена катионами исключает возможность получения выдержанной величины для постоянной уравнения

$$\frac{c_2}{c_1} = K \frac{c_2'}{c_1'}$$

Это обстоятельство заставило пересмотреть вопрос об обратимости реакции пермутирования и приложимости в данном случае приведенного выше уравнения. Для этой серии опытов был взят аргиллит из почвы IV пласта шахты 8 Воркутугля на контакте с угольным пластом. Этот аргиллит характеризуется следующими данными:

1) 100 г породы поглотили 0,7030 г ВаО (9,16 м-экв.) и отдали в раствор 0,042 г СаО (1,5 м-экв.);

2) 100 г породы поглотили 0,7645 г ВаО (9,96 м-экв.) и отдали в раствор 0,046 г СаО (1,64 м-экв.);

3) при действии раствора поваренной соли аргиллит выделял в раствор окись алюминия: 100 г породы — 0,070 г Al_2O_3 .

Эти данные вполне определенно указывают, что аргиллит представляет образование пресноводного застойного бассейна. Палеонтологом В. В. Погоревичем найдена в почве IV пласта пресноводная фауна.

Для выяснения вопроса об обратимости реакции пермутирования ставились два параллельных опыта; в первом из них навеска породы взбалтывалась с 200 мл раствора хлористого бария определенной концентрации в течение четырех дней; во втором опыте такая же навеска породы взбалтывалась со 100 мл раствора хлористого бария вдвое большей концентрации в течение двух дней, а затем к реакционной смеси прибавляли 100 мл воды и взбалтывали еще два дня, после чего растворы подвергались анализу. Так как эти опыты показали, что процесс пермутирования необратим, то для выяснения характера происходящих при этом реакций в двух опытах реакционные растворы подвергнуты разбавлению с последующими анализами через два дня, и во всех четырех опытах глинистая порода после пермутирования хлористым барием была обработана раствором поваренной соли. Результаты этих опытов сопоставлены в табл. 93.

Первые два опыта с более крепким раствором хлористого бария как будто бы говорят об обратимости реакции пермутирования, так как разницу между количествами поглощенного бария (0,17 м-экв.) можно отнести за счет ошибки опыта, хотя нельзя в то же время не признать ее довольно большой. Однако в следующих двух опытах с более слабым раствором хлористого бария разница между количествами поглощенного бария (0,43 м-экв.) выходит за пределы ошибок опыта и говорит вполне убедительно за необратимость процесса; в данном случае необратимость процесса пермутирования обусловлена сопровождающими его другими реакциями, о наличии которых говорят результаты: 1) разбавления растворов во втором опыте и 2) пермутирования бариевого производного раствором поваренной соли во всех четырех опытах. Разбавление раствора во втором опыте показало, что данный аргиллит способен отдавать в раствор одни и те же количества бария, независимо от содержания его как в глинистой породе, так и в растворе.

Пермутирование раствором поваренной соли дало убедительное доказательство, что поглощенный породой барий отчасти переходит в пермутурируемое состояние, а входивший в состав породы пермутурируемый кальций отчасти перешел в пермутурируемое состояние в первых трех опытах. В первом опыте 1,52 м-экв. бария перешли в пермутурируемое состояние, а 2,57 м-экв. кальция перешли в пермутурируемое состояние и выделились в раствор при действии хлористого натрия (весь находившийся в породе пермутурируемый кальций был выделен в раствор при действии хлористого бария). С полной очевидностью еще раз устанавливается, что эти явления определяются концентрацией реагирующих солей и продолжительностью их действия: количество кальция, перешедшего из пермутурируемого состояния в пермутурируемое, в первом опыте было наибольшее, а в четвертом равнялось нулю; ясно заметна также разница и в количествах бария, перешедшего в разных опытах в пермутурируемое состояние. Но особенно замечательно, что аргиллит этот начинает отдавать в раствор одинаковые количества поглощенного бария уже при первых разбавлениях (в среднем 0,2 м-экв. при каждом разбавлении), причем в этом случае выделенные количества выходят за пределы ошибок опыта. Отношение аргиллита к растворам поваренной соли разных концентраций видно из данных табл. 94.

Таблица 94

№ опыта	В 100 мл NaCl в г	100 г породы отдали в раствор					
		Al ₂ O ₃ в г	CaO в г	ECa	MgO в г	EMg	$\frac{ECa}{EMg}$
1	4	0,070	0,050	1,78	0,0319	1,58	1,12
2	3	0,060	0,050	1,78	0,0334	1,66	1,07
3	2	0,056	0,048	1,71	0,0218	1,09	1,56
4	1,5	0,038	0,028	1,00	Незначит. количество		—

При пермутировании этого аргиллита раствором поваренной соли выделяется несколько больше окиси кальция, чем при действии хлористого бария, как это неоднократно уже отмечалось раньше. Этот аргиллит содержит значительные количества углекислой закиси железа (сидерит?), и тем не менее при действии на него хлористого бария или сульфата кальция железо не переходило в раствор вопреки тому, что можно было ожидать на основании растворимости в воде карбонатов кальция, бария и железа; во всяком случае при действии растворов хлористого бария и сульфата кальция в течение обычного времени ведения реакции пермутирования ни разу не удалось заметить перехода в раствор железа: осадки щавелевокислого кальция и оставшаяся в тигле прокаленная окись кальция были белого цвета. Так как это явление могло быть объяснено только малой скоростью реакции солей кальция и бария, то для выяснения был поставлен опыт продолжительного действия раствора сульфата кальция на аргиллит.

40 г аргиллита и 200 мл раствора сульфата кальция (в 100 мл — 0,0864 г CaO) взбалтывались в течение 30 дней. Через 30 дней в 50 мл раствора найдено: R₂O₃ — 0,0244 г и окиси кальция 0,0068 г.

100 г породы поглотили 0,364 г CaO (13,0 м-экв.).

Образовалось при этой реакции окиси железа на 100 г породы 0,244 г — 0,070 г Al₂O₃, выделившейся при действии на породу раствора поваренной соли, — 0,174 г. Отсюда вычисляется, что на реакцию с углекислой закисью железа пошло CaO на 100 г породы 0,1218 г, или 4,35 м-экв.

Таким образом, на обычную реакцию пермутирования пошло CaO $13,0 - 4,35 = 8,65$ м-эquiv., что удовлетворительно согласуется с другими наблюдениями (по хлористому барии должно быть $9,16 - 1,50 = 7,66$ м-эquiv. в первом опыте и $9,96 - 1,64 = 8,32$ м-эquiv. во втором опыте).

После действия на аргиллит раствора сульфата кальция было снято 100 мл и прилито 100 мл воды; через два дня в 50 мл раствора найдено $\text{R}_2\text{O}_3 - 0,0122$ г и $\text{CaO} - 0,0040$ г, что говорит о том, что разбавление раствора новых реакций не вызвало.

Снова было снято 100 мл и прилито 100 мл 10%-ного раствора NaCl ; через два дня в 50 мл раствора найдено R_2O_3 (главным образом Al_2O_3) — 0,0104 г и $\text{CaO} - 0,0206$ г.

100 г породы отдали в раствор 0,2060 г CaO , или 7,35 м-эquiv.

100 г породы поглотили 8,65 м-эquiv. CaO + было в породе пермутруемого CaO 1,60 м-эquiv.; следовательно, в непермутруемое состояние перешло $9,25 - 7,35 = 1,90$ м-эquiv.

Этот опыт выяснил, что присутствие в глинистой породе карбоната железа не мешает обычным опытам пермутирования раствором хлористого бария или сульфата кальция.

Результаты поочередного пермутирования рассматриваемого аргиллита различными солями собраны в табл. 95. Первый и второй опыты сходны между собой по постановке и дали, естественно, сходные результаты. Однако между ними наблюдается вполне заметная разница; во втором опыте порода при первом же пермутировании поглотила больше окиси бария, чем в первом опыте; в первом опыте в непермутруемое состояние перешло 1,29 м-эquiv. окиси бария, которую не извлекла потом 2%-ная соляная кислота; во втором опыте в непермутруемое состояние перешло 2,72 м-эquiv. окиси бария, которая была сполна извлечена 2%-ной соляной кислотой. Эта разница остается совершенно непонятной и говорит лишь о том, что реакции обмена в данном случае происходят в коллоидах, у которых, как это неоднократно отмечалось в литературе, некоторые свойства иногда меняются очень капризно при совершенно одинаковых условиях обработки. И в первом, и во втором опытах после первого же пермутирования хлористым барием аргиллит очень ясно проявил свою способность отдавать в раствор при разбавлении водой одинаковые количества окиси бария, независимо от содержания ее в породе и концентрации раствора; такой переход в раствор окиси бария начинается с третьего разбавления; первое разбавление водой во втором опыте сопровождается поглощением окиси бария. После пермутирования поваренной солью при первом разбавлении водой не замечается никакой реакции, при втором же и третьем разбавлениях наблюдается поглощение небольших количеств окиси бария.

При втором пермутировании раствором хлористого бария количества поглощенной окиси бария значительно меньше, чем при первом, несмотря на то, что в обоих случаях концентрации в растворе одинаковы. Начиная с третьего разбавления, в обоих опытах происходит отдача породой в раствор одних и тех же количеств окиси бария (около 0,3 м-эquiv.). Здесь уже нет места для сомнений в полученных результатах. Если бы не было систематической отдачи в раствор окиси бария, то уже при восьмом или девятом разбавлении водой концентрация бария в растворе сделалась бы трудно определенной вследствие незначительной величины; а между тем в приведенных опытах даже при двадцатом разбавлении концентрация бария в растворе составляла заметную величину. Кроме того, при отдаче в раствор одного и того же количества окиси бария должен наступать

момент, когда уменьшение концентрации вследствие разбавления практически в пределах точности наблюдений компенсируется отдаваемым в раствор количеством окиси бария; в этот момент концентрация в растворе не должна изменяться при разбавлении. Действительно, при девятом, десятом, одиннадцатом и двенадцатом разбавлениях в обоих опытах концентрация раствора остается постоянной (0,0100); при этих разбавлениях наиболее верно определяется количество отдаваемой в раствор окиси бария: в обоих опытах оно равно 0,32 м-экв. При следующих разбавлениях количество отдаваемой в раствор окиси бария постепенно и очень медленно уменьшается и при двадцатом разбавлении составляет уже несомненно большую величину.

Пермутирование раствором хлористого натрия после двадцати разбавлений в первом опыте вызвало выделение в раствор лишь 4 м-экв. окиси бария, в то время как в предыдущем пермутировании хлористый натрий перевел в раствор 6,05 м-экв. окиси бария. В этом опыте снова наблюдается уже отмечавшееся раньше уменьшение обменной способности аргиллита при повторении пермутирований.

После второго пермутирования хлористым натрием и трех разбавлений водой, при которых имело место поглощение бария из раствора, к оставшейся породе со 100 мл раствора были прилиты 100 мл 4%-ного раствора хлористого водорода; с получившимся в результате 2%-ным раствором хлористого водорода аргиллит взбалтывался два дня. Анализ полученного раствора показал, что в фильтрате от полуторных окислов бария нет, окиси же кальция 100 г породы отдали в раствор только 0,704 г, или 25,1 м-экв.

Валовой анализ аргиллита дал следующие цифры: потеря при прокаливании — 11,66%; SiO_2 — 48,68%; Fe_2O_3 — 6,76%; FeO — 13,72; Al_2O_3 — 12,05%; CaO — 1,55%; MgO — 4,05%; SO_3 — 0,34%; MnO — 0,51%; R_2O по разности 0,68%. Анализ вытяжки 10%-ной соляной кислотой показал, что 100 г породы отдали в раствор 1,55 г CaO , 2,78 г MgO , 1,30 Al_2O_3 . Таким образом, рассматриваемый аргиллит содержал только растворимый в соляной кислоте кальций: 100 г аргиллита содержали 55,3 м-экв. окиси кальция. Следовательно, в первом опыте порода отдала в раствор 1,5 м-экв. окиси кальция при первом пермутировании хлористым барием и 25,1 м-экв. при действии соляной кислоты; 28,6 м-экв. окиси кальция остаются необнаруженными. Здесь возможны два объяснения: 1) окись кальция во время пермутирования солями бария и натрия перешла в нерастворимое в слабой соляной кислоте состояние (образование новых соединений), подобно тому как барий, поглощенный глинистой породой из раствора, отчасти переходит в непермутуруемое, а отчасти в нерастворимое в слабой соляной кислоте состояние, как это установлено предшествующими опытами с другими породами; 2) окись кальция из непермутуруемого состояния переходила в пермутуруемое и при действии хлористых бария и натрия обменивалась на соответствующие окислы; а так как при первом и втором опытах данной серии было принято, что весь пермутуруемый кальций был вытеснен из породы при первом пермутировании раствором хлористого бария, и в дальнейшем определения кальция не производились, то указанное количество кальция просто осталось незамеченным. Как увидим ниже, результаты третьего и четвертого опытов говорят за второе объяснение.

При первом опыте породой было поглощено всего 18,59 м-экв. окиси бария, а отдано в раствор 17,30 м-экв.; таким образом, 1,29 м-экв. окиси бария осталось в породе, образовав неразложимое двухпроцентной соляной кислотой соединение, так как в солянокислой вытяжке барий не был обнаружен.

Почва IV пласта шахты 8, аргиллит;

Операции	1-й опыт				2-й опыт			
	40 г породы и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)				40 г породы и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)			
	в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдели в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдели в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	BaO	CaO
1-е прибавление раствора BaCl ₂	0,00	0,6255	-9,16	+1,5	0,00	0,6142	-9,96	+1,64
1-е разбавление	0,00	0,3061	-0,46	+0,1	0,00	0,2762	-2,01	+0,32
2-е »	0,00	0,1519	+0,08	—	0,00	0,1535	+1,00	—
3-е »	0,00	0,0793	+0,22	—	0,00	0,0812	+0,29	—
4-е »	0,00	0,0405	+0,04	—	0,00	0,0449	+0,28	—
5-е »	0,00	0,0255	+0,34	—	0,00	0,0265	+0,26	—
6-е »	0,00	0,0163	+0,23	—	0,00	0,0187	+0,35	—
7-е »	0,00	0,0121	+0,25	—	0,00	0,0147	+0,34	—
8-е »	0,00	0,0115	+0,35	—	0,00	0,0118	+0,29	—
9-е »	0,00	0,0094	+0,24	—	0,00	0,0097	+0,24	—
Прибавлен раствор NaCl	5,00	0,09288	+6,05	—	5,00	0,09500	+5,19	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0460	0,10	—	2,50	0,0439	-0,23	—
2-е »	1,25	0,0173	-0,36	—	1,25	0,0158	-0,39	—
3-е »	0,63	0,0060	-0,17	—	0,63	0,0047	-0,21	—
4-е »	0,32	0,0029	0,00	—	0,32	0,0036	0,00	—
1-е прибавление BaCl ₂	0,16	0,2846	-6,63	—	0,16	0,2864	-6,42	—
2-е »	0,08	0,5127	-0,85	—	0,08	0,5198	-0,45	—
3-е »	0,04	0,6331	-0,44	—	0,04	0,6416	-0,12	—
1-е разбавление	0,02	0,3179	+0,09	—	0,02	0,3171	-0,23	—
2-е »	0,01	0,1609	+0,13	—	0,01	0,1584	0,00	—
3-е »	0,005	0,0869	+0,42	—	0,005	0,0828	+0,23	—
4-е »	0,0025	0,0481	+0,30	—	0,0025	0,0457	+0,28	—
5-е »	0,0013	0,0299	+0,38	—	0,0013	0,0284	+0,36	—
6-е »	0,0006	0,0197	+0,30	—	0,0006	0,0175	+0,21	—
7-е »	0,0003	0,0158	+0,39	—	0,0003	0,0152	+0,41	—
8-е »	0,0001	0,0142	+0,41	—	0,0001	0,0137	+0,40	—
9-е »		0,0105	+0,26	—		0,0102	+0,21	—
10-е »		0,0102	+0,33	—		0,0100	+0,32	—
11-е »		0,0105	+0,35	—		0,0100	+0,32	—
12-е »		0,0097	+0,29	—		0,0095	+0,29	—
13-е »		0,0082	+0,21	—		0,0082	+0,22	—
14-е »		0,0092	+0,33	—		0,0082	+0,27	—
15-е »		0,0076	+0,20	—		0,0079	+0,25	—
16-е »		0,0068	+0,19	—		0,0068	+0,19	—
17-е » (3 сут.)		0,0076	+0,29	—		0,0071	+0,24	—
18-е »		0,0071	+0,21	—		0,0060	+0,15	—
19-е »		0,0074	+0,23	—		0,0060	+0,20	—
20-е »		0,0070	+0,15	—		0,0066	+0,23	—
1-е прибавление реактива	5,00	0,0686	+4,01	—	0,000	0,3316	-3,60	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0305	-0,24	—	0,000	0,1658	0,00	—
2-е »	1,25	0,0110	-0,28	—	0,000	0,0838	+0,09?	—
3-е »	0,63	0,0045	-0,06?	—	0,000	0,0468	+0,32	—
4-е »					0,000	0,0264	+0,20	—
5-е »					0,000	0,0184	+0,34	—
6-е »					0,000	0,0142	+0,32	—
7-е »					0,000	0,0118	+0,31	—
8-е »					0,000	0,0112	+0,34	—
9-е »					0,000	0,0095	+0,25	—
Прибавлен раствор NaCl	5,00				5,00	0,0738	+4,8	+1,93

Обработка 2%-ной HCl

1) $ENa:ECa = 5,1$; 2) $ENa:ECa = 5,0$

Операции	3-й опыт				4-й опыт			
	40 г породы и 200 мл раствора $CaSO_4$ (в 100 мл раствора — 0,0846 г CaO)				40 г породы и 200 мл раствора $CaSO_4$ и $NaCl$ (в 100 мл раствора — 5,0 г $NaCl$ и 0,0846 г CaO)			
	в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдели в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдели в раствор м-экв.	
	NaCl	CaO	CaO	NaCl	CaO	BaO	CaO	BaO
1-е прибавление реактива	0,00	0,0500	-6,18	5,00	0,0944	0,00	+1,75	0,00
1-е разбавление водой	0,00	0,0248	0,00	2,50	0,0460	0,00	-0,21	0,00
2-е » »	0,00	0,0132	0,00	1,25	0,0230	0,00	0,00	0,00
3-е » »	0,00	0,0076	+0,18	0,63	0,0088	0,00	-0,48	0,00
1-е прибавление реактива	5,00	0,0492	+8,64	5,00	0,0280	0,00	+4,82	0,00
1-е разбавление водой	2,50	0,0248	0,00	2,50	0,0136	0,00	0,00	0,00
2-е » »	1,25	0,0100	-0,43	1,25	0,0058	0,00	-0,18	0,00
3-е » »	0,63	0,0052	0,00	0,63	—	—	—	—
1-е прибавление реактива	0,32	0,0188	-4,66	0,32	0,0194	0,00	-4,09	0,00
2-е » »	0,16	0,0456	-2,18	0,16	0,0438	0,00	-3,46	0,00
3-е » »	0,08	0,0604	-0,84	0,08	0,0596	0,00	-0,82	0,00
4-е » »	0,04	0,0712	-0,23	0,04	0,0708	0,00	-0,23	0,00
1-е разбавление водой	0,02	0,0360	+0,43	0,02	0,0392	0,00	+0,68	0,00
2-е » »	0,01	0,0212	+0,40	0,01	0,0208	0,00	+0,21	0,00
3-е » »	0,005	0,0152	+0,45	0,005	0,0132	0,00	+0,45	0,00
4-е » »	0,0025	0,0088	+0,39	0,0025	0,0096	0,00	+0,53	0,00
5-е » »	0,0013	0,0100	+1,00	0,0013	0,0072	0,00	+0,43	0,00
1-е прибавление реактива	5,00	0,0568	+9,25	0,0006	0,0406	0,2400	+7,35	-8,95
2-е » »	—	—	—	0,0003	0,0203	0,4983	0,00	-0,54
3-е » »	—	—	—	0,0001	0,0106	0,6257	0,00	-0,45
1-е разбавление водой	2,50	0,0278	-0,0032	0,0003	0,0084	Потер.	+0,50	-45
2-е » »	1,25	0,0128	-0,0052	0,00	0,0046	0,1600	0,00	+0,22
3-е » »	0,63	0,0063	0,00	0,00	—	0,0870	—	+0,45
4-е » »	0,32	0,0026	0,00	0,00	—	0,0472	—	+0,23
5-е » »	0,16	—	—	0,00	—	0,0297	—	+0,39
6-е » »	0,08	—	—	0,00	—	0,0201	—	+0,34
7-е » »	—	—	—	0,00	—	0,065	—	+0,42
8-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0145	—	+0,40
9-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0145	—	+0,45
10-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0108	—	+0,23
11-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0084	—	+0,21
12-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0105	—	+0,41
13-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0100	—	+0,30
14-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0089	—	+0,25
15-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0079	—	+0,22
16-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0063	—	+0,15
17-е » »	—	—	—	0,00	—	0,0060	—	+0,18
1-е прибавление реактива	0,04	0,0236	-3,4	5,00	0,0176	0,0544	+3,14	+3,36
2-е » »	0,02	0,0500	-0,79	—	—	—	—	—
3-е » »	0,01	0,0680	0,00	—	—	—	—	—
4-е » »	0,005	0,0764	0,00	—	—	—	—	—
1-е разбавление водой	0,002	0,0412	+0,53	2,50	0,0088	0,0305	0,00	+0,21
2-е » »	0,001	0,0232	+0,46	1,25	—	0,0137	—	0,10
3-е » »	0,0005	0,0144	+0,50	0,63	—	0,0026	—	-0,29
4-е » »	0,000	0,0100	+0,50	0,37	—	0,0000	—	-0,17
5-е » »	0,000	0,0088	+0,68	—	—	—	—	—
6-е » »	0,000	0,0050	0,00	—	—	—	—	—
7-е » »	0,000	0,0056	+0,43	—	—	—	—	—
1-е прибавление $NaCl$	5,00	0,0512	+9,1	—	—	—	—	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0240	-0,032	—	—	—	—	—
2-е » »	1,25	0,0112	0,00	—	—	—	—	—
3-е » »	0,63	0,0052	0,00	—	—	—	—	—

Порода обработана 2%-ной HCl Порода обработана 2%-ной HCl

Во втором опыте после двадцатого разбавления второго пермутирования раствором хлористого бария к породе был прибавлен новый раствор хлористого бария; при этом произошло поглощение 3,60 м-экв. окиси бария, т. е. меньше того количества, которое было отдано аргиллитом в раствор при восемнадцати разбавлениях (4,78 м-экв.); после этого при разбавлениях водой аргиллит отдал в раствор 2,08 м-экв. окиси бария. Наконец, поваренная соль вытеснила из аргиллита 4,8 м-экв. окиси бария и 1,93 м-экв. окиси кальция, хотя весь пермутируемый кальций (1,64 м-экв.) был уже вытеснен при первом действии на породу раствора хлористого бария. Таким образом, этим опытом устанавливается достаточно твердо переход кальция из пермутируемого состояния в пермутируемое. После опытов пермутирования соляная кислота извлекла из аргиллита 23,8 м-экв. окиси кальция; во время пермутирования перешло в раствор 3,89 м-экв.; таким образом остались обнаруженными 27,6 м-экв. окиси кальция, т. е. почти то же количество, что и в первом опыте (28,6 м-экв.).

За все время второго опыта 100 г аргиллита поглотили 23,62 м-экв. окиси бария, а отдали в раствор 20,90 м-экв.; следовательно, в аргиллите осталось 2,72 м-экв. окиси бария, перешедшей в пермутируемое состояние. Слабая соляная кислота извлекла из аргиллита 2,89 м-экв. окиси бария; в этом опыте поглощенный аргиллитом барий не давал соединений, нерастворимых в соляной кислоте.

В третьем опыте пермутирование аргиллита производилось попеременно растворами сульфата кальция и хлористого натрия. Приведенные в табл. 95 цифры достаточно убедительно доказывают переход пермутируемого кальция в пермутируемый; за все время опыта порода поглотила 18,7 м-экв. окиси кальция, а отдала в раствор 32,94 м-экв.; так как в породе было 1,60 м-экв. пермутируемого кальция, то 12,6 м-экв. окиси кальция уже во время опыта перешло из пермутируемого в пермутируемое состояние.

После пермутирования раствором сульфата кальция при разбавлениях водой порода отдает в раствор одинаковые количества окиси кальция вне зависимости от концентрации кальциевой соли в растворе и содержания окиси кальция в породе (в среднем 0,42 м-экв. при каждом разбавлении). В обоих случаях пермутирования явление протекало одинаково.

В конце третьего опыта оставшаяся порода обработана 2%-ным раствором соляной кислоты, которая извлекла из 100 г породы 1,012 г окиси кальция, или 36,14 м-экв.; следовательно, во время пермутирования и при действии соляной кислоты порода отдала в раствор 50,38 м-экв. окиси кальция, между тем в породе до обработок солями было 55,3 м-экв.; расхождение в 5 м-экв. надо признать небольшим, если принять во внимание, что меньшая цифра представляет собой сумму результатов, полученных при тридцати восьми обработках породы, а большая получена при пересчете результата валового анализа, где ошибка в 2—3 м-экв. вполне возможна.

В четвертом опыте аргиллит был обработан сперва раствором поваренной соли и сульфата кальция; порода отдала в раствор весь имевшийся в ней пермутируемый кальций; при трех разбавлениях аргиллит поглотил из раствора 0,7 м-экв. окиси кальция. После третьего разбавления аргиллит обработан раствором одной поваренной соли, причем в раствор перешло 4,09 м-экв. окиси кальция. Здесь мы видим новое весьма убедительное доказательство перехода кальция из пермутируемого состояния в пермутируемое. После новых трех разбавлений, снизивших концентрацию поваренной соли в растворе, аргиллит последовательно

четыре раза обработан раствором сульфата кальция; в это время он поглотил из раствора в общей сложности 8,60 м-экв. окиси кальция, а затем при последующих пяти разбавлениях отдавал в раствор одинаковые количества окиси кальция, как это имело место и в третьем опыте. После пятого разбавления аргиллит три раза обработан раствором хлористого бария. При последующих разбавлениях водой аргиллит отдавал в раствор одинаковые количества окиси бария, как это наблюдалось в первом и втором опытах, причем и в этом случае на десятом разбавлении установилась постоянная концентрация в растворе окиси бария, так как понижение ее от разбавления компенсировалось количеством выделенной аргиллитом в раствор окиси бария; это постоянство концентрации держалось до четырнадцатого разбавления.

После семнадцатого разбавления порода обработана раствором поваренной соли; в раствор перешло снова 3,14 м-экв. окиси кальция, между тем в породе не оставалось уже пермутируемого кальция; новое доказательство перехода содержащегося в породе кальция в пермутируемое состояние. После четырех разбавлений водой аргиллит обработан 2%-ным раствором соляной кислоты. В продолжение всего опыта аргиллит поглотил 10,50 м-экв. окиси бария, а отдал в раствор 8,42 м-экв.; оставшиеся в породе 2,08 м-экв. окиси бария дали соединение, неразлагаемое соляной кислотой, так как последняя не извлекла бария.

В течение всего четвертого опыта аргиллит поглотил 9,47 м-экв. кальция, а отдал в раствор 19,86 м-экв.; так как в естественном аргиллите было 1,60 м-экв. пермутируемой окиси кальция, то в пермутируемое состояние перешло еще 8,79 м-экв. из находившегося в породе кальция. Эта цифра меньше действительной, и часть кальция, переходившая в раствор при обработке аргиллита хлористым барием, ускользнула от наблюдения; это видно из того, что соляная кислота извлекла из 100 г породы только 24,1 м-экв., а между тем по расчету в породе должно было остаться еще 21,3 м-экв. окиси кальция (55,3—34,0). Только что описанная серия опытов ставит перед нами пять загадок, которые необходимо рассмотреть более подробно.

I. Совершенно непонятным является переход кальция из пермутируемого состояния в пермутируемое. Самое естественное представление — среди соединений (алюмосиликатов), входящих в состав смеси, именуемой глиной или глинистой породой (аргиллит, алевролит), имеется одно или несколько содержащих способный обмениваться на катионы кальций; это так называемые цеолитоиды; естественно также, что при первом же действии раствора соли необходимой концентрации весь этот кальций вытесняется в раствор, и в породе остается только пермутируемый кальций. Трудно предполагать, чтобы этот последний весь входил в состав того же цеолитоида; но даже и в этом случае переход оставшегося кальция в пермутируемое состояние непонятен; тем более непонятен переход кальция из одного соединения, не способного обменивать свои металлы на катион раствора, в другое с ясно выраженной способностью к явлениям пермутирования. Сам собой возникает вопрос, почему эти процессы не происходили в течение геологических периодов и происходят теперь на наших глазах в течение короткого срока. Очевидно, процессы эти происходят под влиянием солей и, быть может, даже при прямом их участии, но какие при этом протекают реакции, нам совершенно не ясно. Одно только мы можем утверждать: аргиллит почвы IV пласта никогда не приходил в соприкосновение с морской водой; к это-

му выводу мы пришли раньше на основании способности этого аргиллита отдавать в раствор окись алюминия при действии раствора поваренной соли.

II. Столь же мало понятным является переход бария в перемутурируемое состояние.

III. Еще менее понятным представляется переход бария в нерастворимое в соляной кислоте состояние; непонятно также, почему такой переход имеет место далеко не во всех опытах перемутурирования. После этих опытов не подлежит, однако, никакому сомнению, что процессы обмена катионов между глиной и раствором необратимы; обратимость же, которую мы устанавливаем путем прямых опытов, является кажущейся и наблюдается только при однократном действии растворов солей. Такое понимание явлений перемутурирования находит свои основания и в факте снижения общей способности при повторных обработках глинистых образований растворами солей.

IV. Четвертой загадкой является своеобразный и совершенно непонятный процесс отдачи в раствор при разбавлениях водой одних и тех же количеств катионов соли, примененной для перемутурирования глинистого образования. Явление это совершенно не похоже на обычную сорбцию, подчиняющуюся закону Генри, не похоже также и на химическую реакцию, подчиняющуюся закону действия масс.

Если допустить, что в глинистой породе протекает какая-то реакция, приводящая к выделению в раствор некоторого количества катиона и подчиняющаяся законам химического равновесия, то количество выделяемого в раствор катиона должно обуславливаться, с одной стороны, концентрацией этого катиона в породе, а с другой — концентрацией в растворе; чем выше концентрация в породе, тем большее количество катиона переходит в раствор; чем выше концентрация в растворе, тем меньшее количество катиона переходит в раствор. По мере отдачи породой катиона, концентрация его в самой породе падает, и потому количество выделяемого в раствор катиона с каждой потерей, т. е. с каждым разбавлением, должно становиться все меньше и меньше. С другой стороны, разбавление раствора влечет за собой снижение концентрации этого катиона в растворе и, естественно, должно повышать количество выделяемого породой катиона. Оба эти фактора могут приводить к тому, что порода при каждом разбавлении будет выделять в раствор одно и то же количество катиона. В этом случае выделяемое в раствор количество должно быть пропорционально содержанию катиона в породе и обратно пропорционально концентрации его в растворе, т. е.

$$a = \frac{Kc_2}{K_1c_1}$$
, где a — количество выделяемого в раствор катиона, c_2 — содержание его в весовой единице глинистой породы, c_1 — концентрация в растворе, а K и K_1 — неизвестные нам факторы пропорциональности. Так как факторы K и K_1 являются постоянными величинами, и количество выделяемого в раствор катиона также постоянно, то, очевидно, и отношение $c_2 : c_1$ должно быть постоянным. Вычисление показывает, что это не так, и, следовательно, наше представление о процессе не примиримо с фактическими данными. Это представление становится совершенно неприемлемым для 9-го, 10-го, 11-го и 12-го разбавлений, когда концентрация раствора не меняется, содержание катиона в породе падает, а в раствор продолжает выделяться все то же количество катиона. Следовательно, в глине протекает новый, совершенно неизвестный и непонятный нам процесс за счет того катиона, который был введен в породу путем перемутурирования.

Пятую загадку представляет поглощение аргиллитом бария при разбавлении водой раствора после пермутирования бариевого производного хлористым натрием; сюда же относится и поглощение кальция из раствора после пермутирования кальциевого производного поваренной солью.

Все эти загадочные явления получают объяснение при дальнейших исследованиях, пока же можно сказать, что аргиллиты представляют химические системы, способные реагировать на малейшие изменения в окружающей их обстановке.

Описанные выше результаты исследования аргиллита из почвы IV пласта шахты 8 приводят к заключению, что глинистые осадочные породы подвергаются существенным изменениям при обработке их растворами солей: часть поглощенного бария переходит в непермутуруемое состояние, часть входившего в состав породы кальция, не обладавшего способностью замещаться на другие металлы, делается способной пермутироваться, а в самой породе после обработки раствором хлористого натрия возникают своеобразные явления сорбции, которые сопровождаются химическими реакциями, приводящими к превращению сорбированного бария в непермутуруемое и даже в нерастворимое в слабой соляной кислоте состояние. Все это заставляет ожидать, что глинистые породы, отложившиеся в морской или же опресненной морской воде и подвергавшиеся, следовательно, продолжительное время действию раствора солей, должны показать совершенно иные отношения к попеременному пермутированию их растворами различных солей и в этом отношении резко отличаться от пород, отлагавшихся в пресноводных застойных бассейнах, типичным представителем которых является почва IV пласта шахты 8. Действительно, результаты исследования аргиллита из скв. К-32 глуб. 154, 0—154, 5 м, отложившегося в опресненном участке моря, со всей определенностью указывают на правильность такого предположения. Этот аргиллит относится, по заключению палеонтолога В. В. Погоревича, к горизонту Ra пакета R и содержит типичную морскую фауну: *Productus cora*, *Spirifer* sp., *Astartella* sp. (на глубине 154,2 м) и *Lingula orientalis* (на глубине 152,1—154,0 м). Как показали наблюдения В. И. Погоревича и результаты химического исследования ряда глинистых пород из угленосной толщи Воркуты и особенно пород горизонта Na, *Lingula orientalis* появляется в участках моря, подвергшихся значительному опреснению. Поэтому появление *Lingula orientalis* на глубине 152,1—154,0 м свидетельствует, что в этом участке пермского моря произошло значительное опреснение, что и вызвало массовую гибель типичной морской фауны, которая была найдена на глубине 154,2 м; и действительно, химическое исследование рассматриваемого аргиллита дало коэффициент $E_{Na} : E_{Ca} = 3,7$. В первом опыте (табл. 96) аргиллит пермутировался попеременно растворами хлористого бария и хлористого натрия. После пермутирования хлористым барием аргиллит не показал способности отдавать в раствор одни и те же количества бария вне зависимости от содержания бария в породе и его концентрации в растворе, что наблюдалось у аргиллита из почвы IV пласта шахты 8. В связи с этим уже седьмое разбавление дало низкую концентрацию бария в растворе, что позволило перейти к пермутированию породы хлористым натрием.

После пермутирования хлористым натрием аргиллит обнаруживает способность сорбировать при разбавлении раствора заметные количества бария, причем это явление сорбции сопровождается химической реакцией или даже двумя химическими реакциями, приводящими к превращению сорбированного бария в непермутуруемое состояние. Такое явление сорбции наблюдалось уже у аргиллита из скв. К-500 глуб. 268,25—271,65 м

Аргиллит горизонта Ra пакета R с типичной морской фауной (*Productus cora*, *Spirifer* sp., *Astartella* sp. на глуб. 154,2 м, *Lingula orientalis* на глуб. 152,1—154,0 м). Скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м

Операции	1-й опыт				2-й опыт				3-й опыт			
	40 г аргиллита и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)				40 г аргиллита и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)				40 г аргиллита и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл—0,0864 г CaO)			
	в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	CaO	CaO	MgO
Прибавлен реактив	0,00	0,6076	-10,4	+2,21	0,00	0,6060	-10,5	+2,50	0,00	0,0504	-6,4	Незначит. колич.
1-е разбавление	0,00	0,2872	-1,08	+0,53	0,00	0,2865	-1,07	+0,32	0,00	0,0232	-0,34	» »
2-е »	0,00	0,1377	-0,38	+0,60	0,00	0,1369	-0,41	+0,64	0,00	0,0164	+0,85	0,00
3-е »	0,00	0,0678	-0,6 (?)	0,00	0,00	0,0670	-0,09 (?)	0,00	0,00	0,0064	-0,32	0,00
4-е »	0,00	0,0326	-0,08 (?)	0,00	0,00	0,0334	0,00	0,00	0,00	0,0024	-0,29	0,00
5-е »	0,00	0,0167	+0,03 (?)	0,00	0,00	0,0179	+0,07 (?)	0,00	—	—	—	—
6-е »	0,00	0,0092	+0,05 (?)	0,00	0,00	0,0108	+0,12 (?)	0,00	—	—	—	—
7-е »	0,00	0,0058	+0,08 (?)	0,00	0,00	0,0063	+0,06 (?)	0,00	—	—	—	—
Прибавлен реактив	5,00	0,1083	+7,05	+4,2	5,00	0,1056	+6,89	+4,14	5,00	0,0540	+9,64	—
1-е разбавление	2,50	0,0444	-0,63	0,00	2,50	0,0455	-0,47	0,00	2,50	0,0200	-1,25	—
2-е »	1,25	0,0171	-0,37	0,00	1,25	0,0163	-0,42	0,00	1,25	0,0112	+0,21 (?)	—
3-е »	0,62	0,0060	-0,17	0,00	0,62	0,0047	-0,23	0,00	0,62	0,0040	-0,29 (?)	—
4-е »	0,31	Следы	-0,39	0,00	0,31	Следы	-0,31	0,00	—	—	—	—
1-е прибавление реактива	0,16	0,2544	-8,42	0,00	0,16	CaO 0,0000	0,00	-7,71	0,31	0,0196	-4,57	—
2-е » »	0,08	0,4815	-1,91	0,00	0,08	CaO 0,0168	0,00	-4,55	0,16	0,0432	-0,87	—
1-е разбавление	0,04	0,2292	-0,75	0,00	0,04	CaO 0,0084	0,00	0,00	0,08	0,0176	-0,71	—
2-е »	0,02	0,1072	-0,48	0,00	0,02	CaO 0,0040	0,00	0,00	0,04	0,0094	0,00	—
3-е »	0,01	0,0531	+0,03 (?)	0,00	—	—	—	—	0,02	0,0040	0,00	—

Операции	1-й опыт				2-й опыт				3-й опыт			
	40 г аргиллита и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)				40 г аргиллита и 200 мл раствора BaCl ₂ (в 100 мл—0,7671 г BaO)				40 г аргиллита и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл—0,0864 г CaO)			
	в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-экв.	
	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	CaO	CaO	MgO
4-е разбавление	0,005	0,0286	+0,13	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
5-е »	0,00	0,0163	+0,13	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
6-е »	0,00	0,0086	+0,02 (?)	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
7-е разбавление (плохо отстаив.)	0,00	0,0058 (?)	Осадок серый	0,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1-е прибавление реактива	5,00	0,1164	+7,59	+3,5	0,01	BaO 0,2549	-8,39	+6,07	5,00	0,0592	+10,57	—
2-е » »	—	—	—	—	0,00	0,4906	-1,33	+0,46	—	—	—	—
1-е разбавление	2,50	0,0481	-0,65	—	0,00	0,2434	-0,12	+0,60	2,50	0,0248	-0,86	—
2-е »	1,25	0,0176	-0,42	—	0,00	0,1193	-0,15	0,00	1,25	0,0108	-0,28	—
3-е »	0,62	0,0061	-0,17	—	0,00	0,0578	-0,12	0,00	0,62	0,0054	0,00	—
4-е »	0,31	0,0000	-0,39	—	0,00	0,0292	0,00	—	—	—	—	—
5-е »	—	—	—	—	0,00	0,0158	0,08 (?)	—	—	—	—	—
6-е »	—	—	—	—	0,00	0,0080	0,00	—	—	—	—	—
7-е »	—	—	—	—	0,00	0,0074	+0,21	—	—	—	—	—
1-е прибавление реактива	0,16	0,2583	-8,16	+1,21	5,00	0,1151	+7,26	—	0,31	0,0192	-4,77	—
2-е » »	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16	0,0433	-1,71	—
1-е разбавление	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,0192	-0,42	—
2-е »	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,0078	-0,32	—
3-е »	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,0052	+0,21	—
4-е »	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,0044	+0,14	—

(см. табл. 91). Однако, в то время, как явление сорбции у этой последней породы могло быть выражено уравнением

$$c_2 = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n)^2,$$

в настоящем случае полученный цифровой материал в это уравнение не укладывается, точно так же как не охватывается и уравнением

$$c_2 = K(c_1' + c_1'' + \dots c_1^n).$$

Особенно странным кажется скачок сорбции при четвертом разбавлении, когда концентрация бария в растворе падает практически до нуля; нельзя считать это явление случайным, так как оно повторилось в следующем опыте. При этой своеобразной сорбции должно было перейти в непермутируемое состояние 3,15 м-экв. бария, между тем пересчет результатов пермутирования хлористым барием (первые два раза, третий исключается) и хлористым натрием (два раза) показывает, что в непермутируемое состояние перешло 11,55 м-экв. бария. Следовательно, в данном аргиллите все время протекают химические реакции, приводящие к образованию новых соединений бария, уже не способных обменивать свой барий на другие металлы. Эти процессы наблюдались раньше у других пород, но в данном случае они выражены особенно ярко, что подтвердилось и при втором опыте.

Необходимо отметить также, что данный аргиллит обладает способностью переводить содержащийся в нем кальций, неспособный обмениваться на другие металлы, в пермутируемое состояние и притом в значительных количествах; всего в пермутируемое состояние перешло 8,91 м-экв. кальция; если из величины, полученной для перешедшего в непермутируемое состояние бария (11,55 м-экв.), вычесть количество сорбированного бария (3,15 м-экв.), который также перешел в непермутируемое состояние вследствие дальнейших реакций, то получается величина (8,40 м-экв.), близкая к той, которая выражает количество кальция, перешедшего в пермутируемое состояние (8,91 м-экв.). Можно было бы сделать заключение, что способный к пермутации цеолитоид, обменяв входившие в его состав натрий, кальций и магний на барий, вступает в обменную реакцию с другими компонентами глины, содержащими непермутируемый кальций; однако такой процесс, не имеющий места при действии раствора хлористого бария и протекающий в твердой фазе при последующих обработках, представляется столь необычным с точки зрения установившихся химических представлений, что приходится воздерживаться от такого заключения; соблюдение здесь известной осторожности тем более необходимо, что второй опыт не дал цифр, способных подтвердить такой вывод. Надо, впрочем, иметь в виду, что второй опыт был поставлен в несколько иных условиях.

При втором опыте пермутирование аргиллита хлористым барием и последующие разбавления водой дали те же результаты, которые были получены в первом опыте; точно так же и пермутирование бариевого производного хлористым натрием с последующими разбавлениями дали результаты, близкие к таковым первого опыта. После пермутирования хлористым натрием, когда четыре последовательных разбавления водой довели концентрацию бария в растворе практически до нуля, породы были подвергнуты действию раствора сульфата кальция. При первом прибавлении этого раствора начальная концентрация СаО составляла 0,0432 г в 100 мл; после взбалтывания в течение двух дней аргиллит поглотил из раствора весь кальций; после нового добавления раствора сульфата кальция и взбалтывания в течение двух дней аргиллит поглотил еще значительное количество кальция (4,55 м-экв.), концентрация же раствора до-

стигла величины 0,0168 г в 100 мл. Последующие прибавления воды не вызвали каких-либо новых явлений: шло простое разбавление раствора.

После того как концентрация сульфата кальция в растворе была доведена до незначительной величины, аргиллит был обработан два раза раствором хлористого бария, после чего началось последовательное разбавление растворов, причем опять аргиллит вел себя так же, как и в предыдущих случаях обработки хлористым барием; никаких своеобразных явлений сорбции не было обнаружено.

При первой обработке аргиллита хлористым барием и последующем пермутировании бариевого производного раствором хлористого натрия ясно обнаруживается переход бария в непермутируемое состояние (4,84 м-экв.), а кальция — в пермутируемое (4,14 м-экв.). И здесь наблюдается эквивалентность между перешедшими 1) в непермутируемое состояние барием и 2) в пермутируемое состояние кальцием.

Однако при последующих пермутированиях растворами сульфата кальция, хлористого бария и хлористого натрия картина заметно меняется; и барий и кальций переходят отчасти в непермутируемое состояние: из 10, 11 м-экв. поглощенного бария при пермутировании бариевого производного хлористым натрием в раствор перешло только 7,26 м-экв.; из 12,26 м-экв. поглощенного кальция при пермутировании хлористым барием в раствор перешли только 7,13 м-экв.

В третьем опыте аргиллит подвергался поочередному пермутированию растворами сульфата кальция и хлористого натрия, причем ясно заметен переход кальция в пермутируемое состояние; при первых четырех пермутированиях (два раза сульфатом кальция и два раза хлористым натрием) было поглощено 15,33 м-экв. кальция и в самой породе было 2,35 м-экв. (среднее) пермутируемого кальция, выделено же было в раствор при пермутировании хлористым натрием 20,42 м-экв. кальция; следовательно, 2,74 м-экв. кальция перешло в пермутируемое состояние.

Во всех трех опытах пермутирования этого аргиллита заметно снижается величина общей поглотительной способности породы.

Описанные свойства двух аргиллитов не являются чем-то постоянным для данных пород и подвергаются существенным изменениям не только при действии химических реактивов, но и при сравнительно слабом нагревании. Уже выше было указано, что обменная способность аргиллитов заметно падает при нагревании их до 125° в течение 200 часов; там же было показано, что этим явлением можно пользоваться для установления максимальной температуры, до которой порода нагревалась в продолжение своей истории. После только что описанных опытов это явление становится вполне понятным. В самом деле, если при действии слабых растворов солей в условиях комнатной температуры одни металлы, содержащиеся в породе, переходят в пермутируемое состояние, а другие, попавшие в породу путем обмена или сорбции, отчасти переходят в непермутируемое состояние, то такого характера изменения должны происходить и при нагревании в течение продолжительного времени. Опыты с аргиллитом из почвы IV пласта шахты 8 показали, что нагревание его без доступа воздуха в течение месяца до 85—90° не только снижает общую обменную способность, но и существенным образом меняет химические свойства. В табл. 97 и 98 приведены результаты пермутирования этого аргиллита хлористым барием и поваренной солью после нагревания в указанных условиях, причем для удобства сравнения рядом приведены данные такого же пермутирования естественного аргиллита из табл. 95. В табл. 98 даны результаты пермутирования того же нагретого аргиллита сульфатом кальция и хлористым натрием, а рядом приведен цифровой материал таких же опытов с естественным аргиллитом из табл. 95.

Почва IV пласта шахты 8

Последовательность операций	Естественная почва				Нагретая почва			
	40 г почвы и 200 мл раствора BaCl ₂ (0,7671 г BaO в 100 мл)				40 г почвы и 200 мл раствора BaCl ₂ (0,7671 г BaO в 100 мл)			
	в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-эquiv.		в 100 мл раствора в конце реакции в г		100 г породы отдали в раствор м-эquiv.	
	NaCl	BaO	BaO	CaO	NaCl	BaO	BaO	CaO
1-е прибавление реактива	0,00	0,6265	-9,16	+1,5	0,00	0,6415	-8,19	+2,0
1-е разбавление водой	0,00	0,3061	-0,46	+0,1	0,00	0,3127	-0,53	0,00
2-е » »	0,00	0,1519	-0,08	—	0,00	0,1574	+0,07 (?)	—
3-е » »	0,00	0,0793	+0,22	—	0,00	0,0654	-0,86	—
4-е » »	0,00	0,0405	+0,04	—	0,00	0,0444	+0,76	—
5-е » »	0,00	0,0255	+0,34	—	0,00	0,0265	+0,28	—
6-е » »	0,00	0,0163	+0,23	—	0,00	0,0170	+0,24	—
7-е » »	0,00	0,0121	+0,25	—	0,00	0,0124	+0,25	—
8-е » »	0,00	0,0115	+0,35	—	0,00	0,0124	+0,40	—
9-е » »	0,00	0,0094	+0,24	—	0,00	0,0105	+0,28	—
10-е » »	—	—	—	—	0,00	0,0092	+0,25	—
11-е » »	—	—	—	—	0,00	0,0095	+0,32	—
12-е » »	—	—	—	—	0,00	0,0066	+0,12	—
13-е » »	—	—	—	—	0,00	0,0063	+0,19	—
1-е прибавление реактива	5,00	0,0929	+6,05	—	5,00	0,0746	+4,66	3,85
1-е разбавление водой	2,50	0,0460	0,00	—	2,50	0,0350	-0,15	—
2-е » »	1,25	0,0173	-0,36	—	1,25	0,0137	-0,24	—
3-е » »	0,63	0,0060	-0,17	—	0,63	0,0046	-0,14	—
4-е » »	—	—	—	—	0,31	0,0000	-0,15	—
1-е прибавление реактива	0,31	0,2816	-6,63	—	0,16	0,2791	-6,81	+0,93
2-е » »	0,16	0,5127	-0,85	—	0,08	0,5151	-0,52	—
3-е » »	0,08	0,6331	-0,44	—	0,04	0,6368	-0,28	—
1-е разбавление водой	0,04	0,3179	+0,09	—	0,02	0,3164	-0,13	—
2-е » »	0,02	0,1609	+0,13	—	0,01	0,1585	0,00	—
3-е » »	0,01	0,0869	+0,42	—	0,00	0,0804	+0,07	—
4-е » »	0,00	0,0481	+0,30	—	0,00	0,0441	+0,25	—
5-е » »	0,00	0,0299	+0,38	—	0,00	0,0265	+0,29	—
6-е » »	0,00	0,0197	+0,30	—	0,00	0,0189	+0,36	—
7-е » »	0,00	0,0158	+0,39	—	0,00	0,0168	+0,48	—
8-е » »	0,00	0,0142	+0,41	—	0,00	0,0122	+0,24	—
9-е » »	0,00	0,0105	+0,22	—	0,00	0,0100	+0,25	—
10-е » »	0,00	0,0102	+0,33	—	0,00	0,0097	+0,30	—
11-е » »	0,00	0,0105	+0,35	—	0,00	0,0087	+0,4	—
12-е » »	0,00	0,0097	+0,29	—	0,00	0,0081	+0,24	—
13-е » »	0,00	0,0082	+0,21	—	0,00	0,0076	+0,22	—
14-е » »	0,00	0,0092	+0,33	—	0,00	0,0071	+0,21	—
15-е » »	0,00	0,0076	+0,20	—	0,00	0,0068	+0,21	—
16-е » »	0,00	0,0068	+0,19	—	0,00	0,0066	+0,21	—
17-е » »	0,00	0,0076	+0,29	—	0,00	0,0060	+0,17	—
18-е » »	0,00	0,0071	+0,21	—	0,00	0,0062	+0,22	—
19-е » »	0,00	0,0074	+0,23	—	0,00	0,0060	+0,19	—
20-е » »	0,00	0,0070	+0,15	—	0,00	0,0055	+0,16	—
1-е прибавление реактива	5,00	0,0686	+4,01	—	5,00	0,0623	+4,06	—
1-е разбавление водой	2,50	0,0305	-0,24	—	2,50	0,0279	-0,21	—

Сравнение результатов пермутирования хлористым барием и поваренной солью естественного и нагретого аргиллитов показывает, что нагревание заметно снижает общую обменную способность породы (8, 19 вместо 9,16) и понижает ее способность отдавать в раствор одно и то же количество бария при разбавлении растворов после пермутирования хлористым барием; естественный аргиллит начинает отдавать барий в раствор с первого разбавления, а нагретый — только с третьего разбавления и в общем в меньшем количестве — 4,31 м-эquiv. вместо 5,41 у естественного; если же взять для сравнения одинаковые концентрации растворов (0,0070 г у естественного и 0,0068 г у нагретого) и вычислить сумму отданной в

Почва IV пласта шахты 8

Последовательность операций	Естественная почва			Нагретая до 80—90° в течение 30 дней почва					
	40 г аргиллита и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл 0,0864 г CaO)			40 г аргиллита и 200 мл раствора CaSO ₄ (в 100 мл 0,0864 г CaO)			40 г аргиллита и 200 мл 5%-ного раствора NaCl		
	в 100 мл раствора в конце реакции в г	100 г породы отдала в растворе м-экв.	CaO	в 100 мл раствора в конце реакции в г	100 г породы отдала в растворе м-экв.	CaO	в 100 мл раствора в конце реакции в г	100 г породы отдала в растворе м-экв.	CaO
NaCl	CaO	CaO	NaCl	CaO	CaO	NaCl	CaO	CaO	
Прибавление реактива	0,00	0,0500	-6,18	0,00	0,0612	-4,50	—	—	—
1-е разбавление водой	0,00	0,0248	0,00	0,00	0,0300	-0,10 (?)	—	—	—
2-е » »	0,00	0,0132	+0,23	0,00	0,0164	+0,25	—	—	—
3-е » »	0,00	0,0076	+0,18	0,00	0,0096	+0,25	—	—	—
4-е » »	—	—	—	0,00	0,0060	+0,22	—	—	—
5-е » »	—	—	—	0,00	0,0056	+0,46	—	—	—
Прибавление реактива	5,00	0,0402	+8,64	5,00	0,0320	+0,71	5,00	0,0292	+5,21
1-е разбавление водой	2,50	0,0248	0,00	2,50	0,0144	-0,28	2,50	0,0052	-1,68
2-е » »	1,25	0,0100	-0,43	1,25	0,0064	-0,14	1,25	Следы	-0,92
3-е » »	0,63	0,0052	0,00	—	—	—	0,63	0,000	0,00
Прибавление реактива	—	—	—	—	—	—	5,6	0,0116	+2,07
1-е разбавление водой	—	—	—	—	—	—	2,8	0,0092	+0,61
2-е » »	—	—	—	—	—	—	1,4	0,0044	0,00
Прибавление реактива	—	—	—	—	—	—	5,7	0,0108	+1,93
1-е разбавление водой	—	—	—	—	—	—	2,8	0,0064	0,18
2-е » »	—	—	—	—	—	—	1,4	0,0032	0,00
Прибавление реактива	0,32	0,0188	-4,66	0,62	0,0172	-5,21	0,7	0,0221	-3,71
2-е » »	0,16	0,0456	-2,18	0,31	0,0364	-2,70	0,35	0,0268	-4,93
3-е » »	0,08	0,0604	-0,84	—	—	—	0,18	0,0512	-0,96
4-е » »	0,04	0,0712	-0,23	—	—	—	—	—	—
1-е разбавление водой	0,02	0,0380	+0,43	0,16	0,0160	-0,39	0,09	0,0216	-0,71
2-е » »	0,01	0,0212	+0,40	0,08	0,0063	-0,21	0,04	0,0076	-0,57
3-е » »	0,00	0,0132	+0,45	0,04	0,0024	-0,18	0,02	0,0028	-0,18
4-е » »	0,00	0,0088	+0,39	—	—	—	—	—	—
5-е » »	0,00	0,0100	+1,00	—	—	—	—	—	—
Прибавление реактива	—	—	—	—	—	—	5,00	0,0364	+6,50
1-е разбавление водой	—	—	—	—	—	—	2,50	0,0186	0,00
2-е » »	—	—	—	—	—	—	1,25	0,0056	-0,64
3-е » »	—	—	—	—	—	—	0,62	Следы	-0,50
Прибавление реактива	—	—	—	—	—	—	0,31	0,0170	-4,68
2-е » »	—	—	—	—	—	—	0,16	0,0338	-3,19
3-е » »	—	—	—	—	—	—	0,08	0,0484	-2,09
1-е разбавление водой	—	—	—	—	—	—	0,04	0,0183	-0,96
2-е » »	—	—	—	—	—	—	0,02	0,0110	-0,29

раствор окиси бария, то для нагретого аргиллита получается еще меньшая цифра — 3,36 м-экв. Нагревание снизило также способность аргиллита переводить поглощенный барий в перемутуемое состояние: у естественного аргиллита количество поглощенного бария (18,39) превышало количество отданного в раствор (13,11) на 5,28 м-экв., у нагретого же эта разница составила только 2,09 м-экв. (18,21—16,12).

Результаты сравнительного перемутуирования естественного и нагретого аргиллита растворами сульфата кальция и хлористого натрия оказались еще более показательными. В то время как естественный аргиллит при разбавлениях водой после перемутуирования сульфатом кальция отдает в раствор одно и то же количество окиси кальция вне зависимости от концентрации раствора, нагретый аргиллит при тех же операциях поглощает окись кальция, причем поглощенные количества являются функцией концентрации раствора; в результате в первом случае содержание окиси каль-

ция в растворе имеет значительную величину даже после пятого разбавления, а во втором случае — четвертое разбавление доводит ее до нуля; таким образом, нагревание меняет отношение аргиллита к растворам кальциевой соли не только количественно, но и качественно. В общем же приведенные результаты показывают, что почва четвертого пласта, а следовательно, и сам пласт (проба взята на контакте) никогда не нагревались даже до 100°.

Приведенные выше результаты попеременного пермутирования глинистых пород растворами различных солей со всей убедительностью доказывают, что при действии растворов солей на глинистые породы протекает целый ряд химических процессов, а не только одна реакция обмена катионами; в связи с этим нельзя ожидать эквивалентности между обмениваемыми катионами при той грубой постановке опытов изучения обменной способности глин, почв и т. д., которая обычно применяется в таких случаях: несомненно, в чистой реакции обмена катионами эквивалентность имеет место и при работе с этими объектами, но эта эквивалентность затушевывается другими процессами — отдачей в раствор или поглощением из раствора обмениваемого катиона помимо чистого процесса пермутирования. В общей сложности весь процесс взаимодействия растворов солей с глинистыми породами протекает необратимо. Это заставляет ожидать, что если нам удастся провести обогащение породы одним катионом и затем постепенно заменять его другим катионом путем увеличения концентрации в растворе соответствующей соли с тем, чтобы затем снова постепенно обогатить его первым катионом, то кривые обогащения и обеднения катионами не совпадут, но покажут значительное расхождение, подобное тому, которое наблюдается при процессах оводнения и обезвоживания коллоидов. Мы должны ожидать явления гистерезиса при реакции глинистых пород с растворами различных солей. Приводимые ниже опыты вполне подтвердили это заключение.

Открытие явления гистерезиса при обогащении и обеднении глинистой породы каким-нибудь катионом имеет огромное научное значение, так как даст нам возможность всесторонне исследовать это замечательное явление и найти ему надлежащее объяснение. В то время как гистерезис оводнения и обезвоживания коллоидов до сих пор не получил еще рационального объяснения, так как мы все еще не можем изучать этого своеобразного явления, а должны ограничиваться лишь наблюдением его у новых коллоидов, затрачивая на это годы лабораторных работ, гистерезис обогащения и обеднения катионами глинистых пород может быть подвергнут всестороннему изучению, так как равновесие в системе коллоид — раствор соли устанавливается очень быстро (2 дня), а сама система легко поддается анализу при надлежащем подборе солей. Это обстоятельство настоятельно требует самого подробного изложения как методов, так и результатов исследования этого нового вида гистерезиса.

Для этого исследования был взят аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, описанный на стр. 151. Здесь необходимо отметить, что этот аргиллит при хранении его в банке без строгой изоляции от воздуха подвергается в течение сравнительно короткого времени заметным изменениям, которые приводят к понижению его коэффициента солёности ($ENa : ECa$). В начале января 1946 г. для этого аргиллита указанное отношение было равно 3,7, что вполне соответствовало наблюдениям палеонтолога В. В. Погоревича; 3—6 марта 1946 г. для него была найдена величина 3,30 (среднее из четырех определений: 1) 3,39, 2) 3,13, 3) 3,30 и 4) 3,39); 6 июня 1946 г. это же отношение составило 3,29, а 8 января 1947 г. оно равнялось 2,48.

Это явление само по себе представляет большой интерес и заслуживает всестороннего изучения: величина $E_{Na} : E_{Ca}$ может уменьшаться, с одной стороны, вследствие понижения поглотительной способности породы по отношению к барий-иону, иными словами, вследствие понижения в породе содержания способных пермутироваться натрия, калия и магния, а с другой стороны, вследствие перехода части непермутировавшегося раньше кальция в пермутируемое состояние. Таким образом, изучение процессов, ведущих к понижению коэффициента солености глинистой осадочной породы, должно выяснить сущность явления перехода катионов из пермутируемого состояния в непермутируемое и обратно.

Но кроме этого, изучение явления изменения химического характера глинистых осадочных пород при высушивании на воздухе в условиях обыкновенной температуры и при нагревании должно пролить свет на процесс образования почв лугов, лесов и, наконец, процессы постепенного изменения пахотных почв с их возрастом (см. главу X, «Процессы почвообразования»).

При этих исследованиях 40 г измельченного аргиллита, проходившего через сито с отверстиями в 0,5 мм, взбалтывались с 200 мл 0,1 н. раствора $BaCl_2$ в течение двух дней. После отстаивания снимали 50 мл прозрачного раствора для анализа, пропускали раствор через фильтр, промывали фильтр водой 3 раза и в фильтрате определяли содержание бария и кальция. Из оставшегося раствора отбирали еще 50 мл с помощью другой пипетки, калиброванной на наполнение с учетом той жидкости, которая была затрачена на смачивание первой пипетки, калиброванной на выливание, и осталась в ней после ее опорожнения; таким образом, в общей сложности из отстоявшегося раствора отбирали ровно 100,00 мл с небольшой лишь ошибкой, обусловленной глазом, а не методикой.

К оставшейся породе со 100 мл раствора приливали 100 мл воды, чтобы снизить концентрацию натрия и магния, перешедших в раствор после пермутирования породы раствором хлористого бария; после взбалтывания в течение двух дней отстоявшийся раствор подвергался анализу, причем снова снимали в сумме ровно 100 мл раствора (опыт 2). К оставшейся породе прилили 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция, что повлекло за собой дальнейшее снижение концентрации натрия и магния; через два дня раствор анализировали (опыт 3), а к оставшейся породе со 100 мл раствора прилили 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция, что вызвало дальнейшее понижение концентрации натрия и магния, так что, начиная с этого опыта 4, присутствие этих катионов в растворе можно уже было игнорировать вследствие ничтожной концентрации их и считать, что в породе и в растворе мы имеем дело лишь с катионами бария и кальция.

В дальнейших опытах вместо снятых 100 мл раствора приливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция, взбалтывали два дня и после отстаивания в течение ночи анализировали. Так продолжали до тех пор, пока концентрация в растворе бария не упала до 0,75 м-экв. (опыт 8); после этого к оставшейся породе начали приливать каждый раз по 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария, пока концентрация кальция в растворе не упала до 0,47 м-экв. (опыт 13), и затем снова перешли на приливание воды и раствора хлористого кальция до опыта 20 и так далее до опыта 57, после чего был прилит 10%-ный раствор хлористого натрия для определения содержания в породе пермутируемых кальция и бария, а затем порода была обработана 100 мл 4%-ного раствора соляной кислоты для определения содержания в породе бария, перешедшего в непермутируемое состояние. Результаты этой серии опытов собраны в табл. 99, где c_1 означает содержание Ca и Ba в 100 мл раствора в м-экв., c_2 — содержание в 100 г породы тех же катионов, перешедших в нее из

Аргиллит из скв. К-35 глуб. 154,0—154,5 м, пакет R

№ опыта	Ca ₁	Ba ₁	Ca ₂	Ba ₂	Отдано в раствор		с ₂ суммарн.	K
					BaO м-экв.	CaO м-экв.		
1	0,44	8,11	0,00	9,44	-9,44	+2,21	9,44	—
2	0,31	3,76	—	10,93	-1,49	+0,46	12,36	—
3	0,69	2,03	0,77	10,19	+0,74	-0,77	10,96	4,4
4	0,43	3,24	0,31	11,54	-1,35	+0,46	11,85	3,56
5	0,91	2,08	3,63	9,26	+2,28	-3,32	12,89	1,11
6	1,48	1,39	5,29	7,48	+1,78	-1,66	12,77	1,50
7	1,71	0,99	7,23	6,00	+1,48	-1,94	13,23	1,40
8	1,96	0,75	8,53	4,72	+1,28	-1,30	13,25	1,40
9	1,34	2,39	6,72	7,16	-2,44	+1,81	13,88	0,60
10	0,73	3,40	6,15	8,59	-1,43	+0,57	14,74	0,32
11	0,57	3,94	5,26	9,89	-1,30	+0,89	15,14	0,27
12	0,40	4,25	4,69	11,01	-1,12	+0,57	15,69	0,22
13	0,47	4,39	3,34	12,17	-1,16	+1,35	15,51	0,39
14	0,98	2,65	6,39	9,86	+2,31	-3,05	16,25	0,56
15	1,46	1,66	8,75	8,18	+1,68	-2,36	16,93	0,82
16	1,77	1,12	10,34	6,73	+1,45	-1,59	17,07	1,02
17	1,91	0,82	12,00	5,42	+1,31	-1,66	17,42	1,65
18	2,69	0,62	13,12	4,38	+1,04	-1,12	17,50	1,12
19	2,64	0,63	14,94	2,77	+1,61	-1,82	17,71	0,60
20	1,98	0,63	16,92	1,17	+1,60	-1,93	18,09	0,21
21	1,75	2,14	13,10	4,54	-3,37	+3,82	17,64	0,28
22	1,20	3,20	11,49	6,40	-1,86	+1,61	17,89	0,21
23	0,86	3,70	10,17	8,40	-2,00	+1,32	18,57	0,19
24	0,58	4,09	9,46	9,63	-1,23	+0,71	19,14	0,14
25	0,56	4,28	8,14	11,02	-1,34	+1,32	19,16	0,17
26	0,46	4,38	7,25	12,29	-1,27	+0,89	19,54	0,18
27	0,39	4,51	6,47	13,21	-0,92	+0,78	19,68	0,17
28	0,91	2,77	9,67	10,64	+2,57	-3,20	20,31	0,36
29	1,43	1,75	11,62	8,81	+1,83	-1,95	20,43	0,62
30	1,71	1,18	13,42	7,30	+1,51	-1,80	20,72	0,79
31	1,21	2,67	11,64	9,41	-2,11	+1,78	21,05	0,36
32	0,73	3,60	11,03	10,56	-1,15	+0,61	21,59	0,19
33	0,73	4,30	9,17	10,59	-0,03	+1,86	19,76	0,19
34	0,36	4,25	9,17	11,51	-1,02	+0,00	20,78	0,11
35	0,36	4,25	8,31	12,54	-0,93	+0,86	20,85	0,12
36	0,29	4,32	7,78	13,03	-0,49	+0,53	20,81	0,11
37	0,90	2,53	9,87	11,19	+1,84	-2,09	21,06	0,40
38	1,40	1,62	10,99	9,44	+1,75	-1,12	20,43	0,74
40	1,44	1,12	13,15	7,83	+1,55	-2,16	21,03	0,77
41	1,68	0,79	14,24	6,72	+1,16	-1,09	20,96	1,00
42	1,79	0,61	15,52	5,64	+1,08	-1,28	21,16	1,06
43	1,91	0,47	16,22	4,82	+0,82	-0,70	21,04	1,21
44	1,94	0,43	17,17	3,85	+0,97	-0,95	21,02	1,01
45	1,87	0,51	18,55	2,33	+1,47	-1,38	20,93	0,47
46	1,87	0,48	19,74	0,96	+1,42	-1,19	18,37	0,19
47	1,87	0,50	20,93	0,00	+1,30	-1,19	20,93	—
48	1,60	1,85	17,65	3,48	-3,48	+3,28	21,13	0,17
49	1,11	2,72	16,08	6,00	-2,52	+1,57	22,08	0,15
50	0,94	3,20	14,16	8,33	-2,33	+1,92	22,49	0,17
51	0,67	3,64	13,16	9,62	-1,29	+1,00	22,78	0,13
52	0,51	3,92	12,27	10,64	-1,02	+0,89	22,91	0,11
53	0,40	4,11	11,56	11,53	-0,94	+0,71	23,14	0,09
54	0,33	4,11	10,92	12,80	-1,22	+0,64	23,72	0,09
55	0,76	2,55	13,42	10,34	+2,46	-2,50	23,76	0,23
56	1,16	1,66	15,37	8,41	+1,93	-1,95	23,78	0,38
57	0,91	2,74	13,73	10,36	-1,95	+1,64	24,09	0,25
NaCl	1,11	2,61	10,45	4,16	+6,20	+3,28	—	—
HCl	4,40	3,47	0,00	0,00	+10,80	+19,21	—	—

раствора; в таблице приведены также две графы, дающие величины отдачи катионов в раствор (цифра со знаком +), или же поглощения из раствора (цифра со знаком —), одна графа с цифрами суммы поглощенных катионов и графа с константой K из уравнения Г. Л. Стадникова.

$$\frac{c_2'}{c_1'} = K \frac{c_2}{c_1}.$$

Приведенные в таблице числа говорят, что сумма поглощенных катионов (c_2 суммарн.) непрерывно растет, причем это возрастание обусловлено повышением содержания в породе поглощенного кальция (c_2^{Ca}) главным образом и лишь отчасти бария (c_2^{Ba} в опытах 35 и 36); таким образом, необходимо прежде всего констатировать накопление в породе кальция вследствие частичного перехода его в непермутируемое состояние, а также и сравнительно небольших количеств бария; это первая причина необратимости рассматриваемого процесса и бросающейся в глаза изменчивости постоянной K уравнения Г. Л. Стадникова.

Сопоставление количеств катионов, отдаваемых в раствор и поглощаемых из раствора, показывает, что между ними нет эквивалентности, причем за очень немногими исключениями (опыты 13, 21 и 38) количества поглощенного катиона больше, чем количества отданного в раствор; в этом лежит вторая причина необратимости процесса и изменчивости значений постоянной K . Среди цифр таблицы обращает на себя внимание отсутствие падения концентрации бария в растворе (c_1^{Ba}), несмотря на разбавление раствора — приливание воды и раствора хлористого кальция (опыты 18, 19, 20 и 43, 44, 45, 46 и 47), а также отсутствие нарастания концентрации бария в растворе несмотря на приливание более крепкого раствора его хлористой соли (опыты 24, 25, 26 и 33, 34, 35, 36, а также 52, 53, 54); это явление сохранения значения для c_1^{Ba} наблюдается в конце процессов как обогащения породы барием, так и обеднения ее тем же катионом; получается впечатление, что порода упорно сопротивляется понижению концентрации раствора за известный минимум или же повышению концентрации за известный максимум, как будто бы за этими минимум и максимум существование породы уже невозможно. В следующей серии опытов мы увидим, что действительно при внесении в реакционную смесь таких количеств хлористого бария, которые способны резко повысить концентрацию раствора c_1^{Ba} за указанный максимум, порода в сильной степени меняет свою реакционную способность в сторону понижения.

Сказанное о постоянстве концентрации в растворе в конце процессов обогащения и обеднения относится также и к кальцию; в опытах 12, 13 и 34, 35, 36 концентрация c_1^{Ca} сохраняет свою величину, несмотря на разбавление раствора водой и раствором хлористого бария, а в опытах 43, 44, 45, 46, 47 и 18, 19, 20 концентрация остается постоянной, несмотря на приливание более крепких растворов хлористого кальция.

Постоянная уравнения Стадникова меняется то в сторону падения, то в сторону возрастания, в общем же она заметно падает к концу серии опытов; можно сказать, что изменение величины постоянной напоминало бы волнообразное движение с затухающей амплитудой, если бы не повторяющиеся остановки, в течение которых постоянная показывает небольшие и притом неправильные колебания около некоторой средней

величины; такие колебания имеют место: 1) в опытах 5, 6, 7 и 8, где средняя величина K составляет 1,35 при крайних величинах 1,1 и 1,5; 2) в опытах 16, 17 и 18, где для K средняя величина равна 1,06 при крайних величинах 1,02 и 1,12; 3) в опытах 23, 24, 25, 26 и 27, где K имеет среднее значение 0,17 при крайних величинах 0,14 и 0,19, и 4) в опытах 48, 49, 50, 51 и 52, где средняя величина для K равна 0,15 при крайних величинах 0,11 и 0,17. Характерно, что величина постоянной K на этих остановках также падает по мере повторения пермутирований: 1) 1,35, 2) 1,06, 3) 0,17 и 4) 0,15.

Величина K изменяется постепенно при пермутировании одной какой-нибудь солью и делает резкий скачок при изменении пермутировавшей соли; иными словами, величина K делает резкие скачки в начале и конце обогащения или обеднения породы каким-нибудь катионом.

Указанное изменение величины K обуславливается, как видно из приведенного выше уравнения, либо уменьшением величины $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$, либо возрастанием величины $c_2^{Ca} : c_1^{Ca}$, либо обеими этими причинами. Рассмотрение чисел таблицы показывает, что оба эти фактора играют роль в изменении величины K . Первая величина $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ постепенно падает, так как порода все меньше и меньше поглощает бария при одних и тех же концентрациях хлористого бария в растворе (ср. опыты 4, 10 и 22); вторая же величина все время растет, так как количество поглощенного кальция при одинаковых содержаниях хлористого кальция в растворе повышается по мере повторения пермутирования (ср. опыты 8, 17, 30, 43 и 47, или же опыты 5, 14, 28, 37, 50); постепенный рост величины

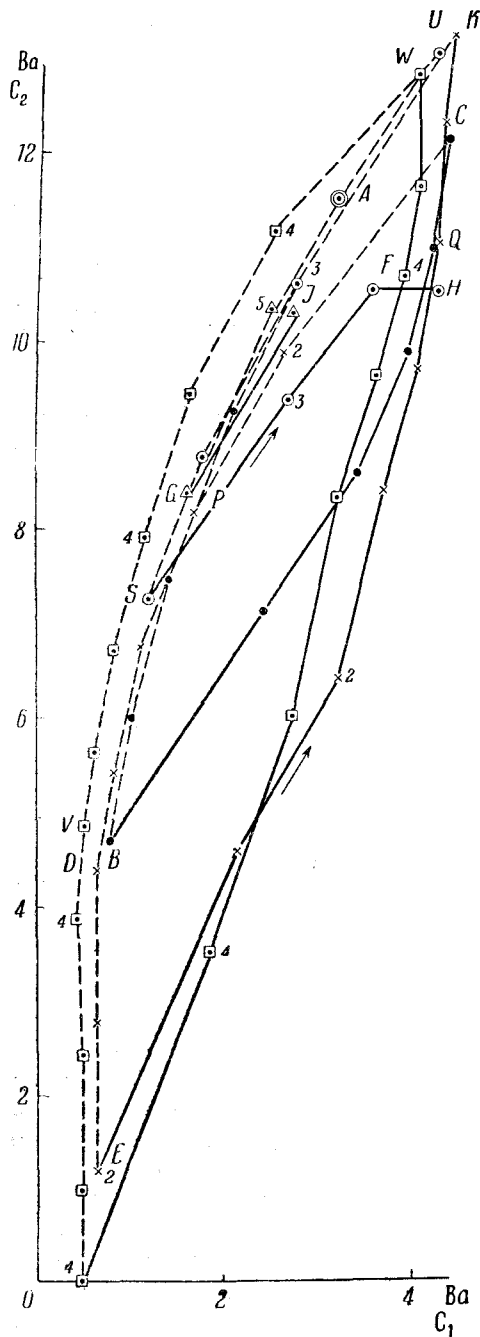


Рис. 20

c_2^{Ca} объясняется переходом значительной части поглощенного кальция в непермутурируемое состояние и связанное с этим накопление его в породе.

Результаты этой серии опытов становятся яснее, если полученные цифры представить на диаграммах, отложив величины c_1 на абсциссах, а величины c_2 — на ординатах. На рис. 20 даны кривые изменения содержания бария в породе, причем восходящие ветви, показывающие ход обогащения породы барием, представлены сплошными линиями, а нисходящие ветви, или кривые обеднения породы барием, изображены пунктирными линиями. Процесс начинается обеднением породы барием: из точки A порода переходит в точку B по пунктирной линии, соединяющей простые точки; из точки B по сплошной линии, также соединяющей простые точки, порода переходит в точку C , постепенно обогащаясь барием; характерно, что в последних двух опытах имеют место значительные повышения содержания бария в породе при очень малом изменении его концентрации в растворе.

Из точки C по нисходящей ветви, соединяющей ряд точек, обозначенных крестиками и цифрой 2, порода переходит в точку E , причем, начиная от точки D , содержание бария в породе сильно падает, концентрация же в растворе остается без изменения; из точки E по восходящей ветви, проходящей через точки, обозначенные крестиками, порода переходит в точку R , причем в последних двух опытах между точками Q и R наблюдается значительное изменение величины c_2^{Ba} при почти постоянной концентрации соответствующего катиона в растворе. Уже эти данные со всей очевидностью говорят, что кривые обогащения и обеднения породы барием расходятся друг с другом на всем протяжении, обнаруживая тем явление гистерезиса; кроме того, уже теперь видно, что при первом туре обеднения барием точка B не была конечной, а линия BC не была восходящей ветвью, а лишь промежуточной линией, по которой порода перешла на действительную восходящую ветвь в точке Q , что также является достаточным доказательством явления гистерезиса при процессе поочередного пермутирования аргиллита растворами двух солей. В дальнейших опытах это нашло новое подтверждение.

Из точки K по пунктирной линии, соединяющей точки в кружках, обозначенных цифрой 3, порода переходит в точку S , из которой по промежуточной кривой, представленной сплошной линией, переходящей также через точки в кружках с цифрой 3, порода попадает в точку F , откуда по параллельному абсциссе отрезку (т. е. без изменения c_2^{Ba} при значительном изменении c_2^{Ba}) переходит на восходящую ветвь в точке H_1 , чтобы дальше подниматься вверх по линии, параллельной оси ординат, т. е. без изменения концентрации бария в растворе, до точки U , лежащей очень близко к точке K ; необратимость процесса и явление гистерезиса становятся вне всяких сомнений.

Из точки U по нисходящей ветви, соединяющей точки в квадратах и обозначенных цифрой 4, порода переходит в точку, лежащую на оси абсцисс в некотором расстоянии от начала координат; начиная от точки V , порода отдает в раствор значительные количества бария, причем концентрация последнего в растворе не изменяется, несмотря на систематические разбавления водой и раствором хлористого кальция. Это явление нам уже знакомо; уменьшение концентрации бария вследствие разбавления как раз компенсируется отдаваемым породой количеством этого катиона; порода как бы противится понижению концентрации бария в растворе за определенный минимум и в последнем опыте этого тура отдает весь свой пермутируемый барий. После этого начинается новое обогащение породы барием, которое проходит по сплошной линии, соединяющей

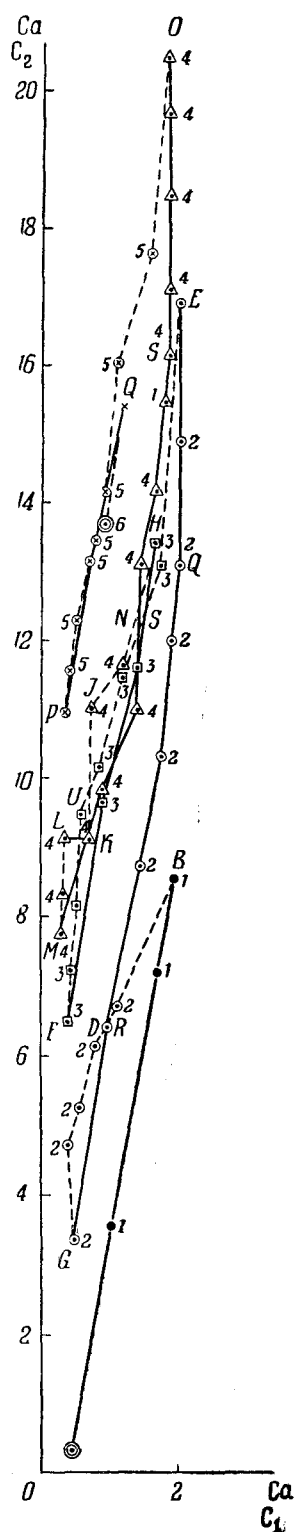


Рис. 21

точки в квадратах с цифрой 4, до точки W , сдвинутой к оси ординат от точки K на заметное расстояние; это обстоятельство позволяет рассматривать и смещение точки U относительно точки K не как ошибку опыта, а как сдвиг восходящей ветви к оси ординат. Сдвигу точки W и вообще всей верхней половины восходящей ветви к оси ординат отвечает такого же характера сдвиг нисходящей ветви. Отсюда можно сделать вывод, что при повторных пермутированиях глинистой породы кривые обогащения и обеднения смещаются влево к оси ординат.

Из точки W по пунктирной линии через точку в треугольнике с цифрой 5 порода переходит в точку G , откуда вследствие повышения в растворе концентрации хлористого бария она по промежуточной кривой направляется в точку I , где и кончается данная серия опытов.

Совершенно иной вид имеют кривые поглощения и отдачи в раствор глинистой породой кальция, как это видно из диаграммы (рис. 21); здесь более ярко проявляется и сдвиг кривых к оси ординат, и вверх при повторении пермутирований, и противодействие породы стремлению повысить концентрацию кальция в растворе (кривые обогащения в верхней трети идут параллельно оси ординат), но зато менее резко заметно явление гистерезиса.

Из начальной точки, обведенной двумя кружками, обогащение породы идет до точки B на первый взгляд по прямой линии; эта линия не является, однако, прямой, как о том говорят со всей определенностью соответствующие вычисления. Из точки B обеднение породы кальцием протекает согласно пунктирной линии, проходящей через точки, обведенные кружками и обозначенные цифрой 2, до точки G , откуда начинается новое обогащение кальцием; вторая кривая обогащения, проходящая через точки, обведенные кружками с цифрой 2, пересекает кривую обеднения в точке R и подымается вверх до точки Q , откуда она идет уже параллельно оси ординат до точки E ; таким образом, здесь явление гистерезиса выражено небольшой сравнительно петлей в области низких концентраций.

От точки E процесс обеднения кальцием протекает согласно пунктирной линии, проходящей через точки в квадратах с цифрой

3; от точки U эта линия идет параллельно оси ординат до точки F , откуда начинается новая восходящая ветвь обогащения, проходящая через точки в квадратах с цифрой 3; эта линия в точке S пересекает соответствующую ей нисходящую ветвь и таким путем образует вторую петлю гистерезиса, более растянутую, чем первая. В точке H восходящая ветвь оканчивается и начинается новая нисходящая ветвь, проходящая через точки в треугольниках с цифрой 4; в точке I эта линия переходит в прямую, идущую параллельно ординате до точки K , откуда кривая обеднения идет параллельно оси абсцисс до точки L , а затем снова становится параллельной ординате до точки M , откуда начинается кривая обогащения, также проходящая через точки в треугольниках с цифрой 4. Эта кривая в точке N пересекает соответствующую ей кривую обеднения, достигает точки S , откуда подымается до точки O параллельно ординате.

Из точки O кривая обеднения идет через точки, обозначенные крестиками в кружках с цифрой 5, до точки P , откуда новая кривая обогащения идет до точки Q без образования гистерезиса и здесь в последний раз переходит в кривую обеднения, которая заканчивается в точке с двумя кружками и цифрой 6.

Главным отличием процессов обогащения кальцием служит то обстоятельство, что кривые обеднения и обогащения с каждым новым пермутированием оканчиваются все выше и выше (точки S , F , M , P для кривых обеднения и точки B , E , O для кривых обогащения); это показывает, что в породе происходит непрерывное накопление кальция вследствие непрерывного перехода поглощенного кальция в пермутурируемое состояние.

При третьем и четвертом пермутировании ясно заметно также стремление породы противодействовать понижению концентрации кальция в растворе вследствие разбавления водой и раствором хлористого бария; при третьем пермутировании нисходящая ветвь от точки U до точки F идет параллельно оси ординат, а при четвертом пермутировании процесс носит тот же характер от точки I до K и от точки L до M .

Выше были уже приведены цифры (табл. 95), показывающие, что порода, обработанная предварительно раствором гипса и поваренной соли, ведет себя при пермутировании хлористым барием иначе, чем та же порода, не подвергавшаяся такой обработке; это давало основание ожидать, что при изменении порядка пермутирования аргиллита из скв. К-32 мы получим кривые, показывающие значительное отличие от только что описанных. Поставленные опыты, результаты которых даны в табл. 100, подтвердили эти ожидания. На основании цифр этой таблицы вычерчены для бария и кальция кривые обеднения (пунктирные линии) и обогащения (сплошные линии), представленные на диаграммах (рис. 22 и 23).

И в этом случае бросается в глаза непрерывное возрастание c_2 суммарное, что обуславливается ростом c_2^{Ca} при повторных пермутированиях. Точно так же и в этой серии опытов количества поглощенных катионов и отданных в раствор не эквивалентны: количества поглощенного катиона за немногими исключениями больше количества отданного в раствор катиона.

Необычайно ярко проявляется здесь противодействие породы стремлению изменить концентрации раствора в сторону увеличения и уменьшения. Так, в опыте 19 при значительном изменении концентрации Va и Ca в растворе порода поглощает 0,34 м-экв. бария и отдает в раствор 0,39 м-экв. кальция, в опыте же 20 при отсутствии заметных изменений концентраций в растворе порода поглощает 1,05 м-экв. бария и отдает в раствор 0,90 м-экв. кальция; такое же явление наблюдается и в опытах 37, 38 и 39; порода, начавшая уже слабо реагировать на изменение концен-

Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0–154,5 м, пакет R, гор. RA; морская фауна

№ опыта	Ca ₁	Ba ₁	Ca ₂	Ba ₂	Отдано в раствор м-экв.		Ca суммарное	K
					BaO	CaO		
1	4,03	0,000	9,28	0,000	—	—7,07	—	—
2	2,48	1,72	6,96	3,90	—3,90	+2,32	10,86	0,80
3	1,61	2,87	5,07	6,36	—2,46	+1,89	11,41	0,71
4	0,87	3,72	4,75	7,43	—1,07	+0,32	12,18	0,32
5	0,54	4,27	4,22	7,85	—0,42	+0,53	12,17	0,23
6	0,38	4,51	3,65	8,48	—0,63	+0,57	12,13	0,20
7	0,23	4,63	3,19	9,14	—0,66	+0,46	12,33	0,17
8	0,88	2,80	6,28	6,68	+2,46	—3,09	12,96	0,33
9	1,34	1,75	8,58	4,93	+1,75	—2,30	13,51	0,43
10	1,73	1,15	10,06	3,58	+1,35	—1,48	13,64	0,53
11	2,06	0,78	10,92	2,53	+1,05	—0,86	13,45	0,61
12	2,11	0,61	12,29	1,41	+1,12	—1,37	13,70	0,39
13	2,23	0,47	13,24	0,00	+0,51	—0,95	13,84	0,21
14	2,20	0,34	13,68	0,10	+3,50	—0,44	13,78	0,05
15	1,81	1,72	10,11	3,86	—3,76	+3,57	13,97	0,40
16	1,26	2,82	8,36	5,59	—1,73	+1,75	13,95	0,29
17	0,81	3,49	7,47	6,69	—1,10	+0,89	14,16	0,21
18	0,56	3,90	6,72	7,44	—0,75	+0,75	14,16	0,16
19	0,36	4,18	6,33	7,78	—0,34	+0,39	14,11	0,10
20	0,36	4,18	5,43	8,83	—1,05	+0,90	14,26	0,14
21	0,44	4,12	4,11	10,21	—1,38	+1,32	14,32	0,26
22	0,30	4,20	3,72	11,15	—0,94	+0,39	14,87	0,21
23	0,35	4,21	2,69	12,04	—0,89	+1,03	14,73	0,37
24	0,82	2,54	5,31	9,86	+2,13	—2,62	15,17	0,60
25	1,25	1,61	7,01	8,14	+1,72	—1,70	15,15	0,90
26	1,40	1,12	9,01	6,54	+1,60	—2,00	15,55	0,91
27	1,59	0,82	10,46	5,27	+1,27	—1,45	15,73	0,98
28	1,74	0,62	11,58	4,20	+1,07	—1,12	15,78	1,02
29	1,90	0,51	12,31	3,22	+0,98	—0,73	15,53	0,97
30	1,83	0,50	13,79	1,99	+1,23	—1,48	15,78	0,52
31	1,71	0,53	15,07	0,58	+1,41	—1,88	16,25	0,12
32	1,78	0,49	16,90	0,00	+1,12	—1,23	16,90	—
33	1,94	0,39	17,52	0,00	+0,72	—0,62	17,52	—
34	1,50	1,89	14,88	3,02	—3,02	+2,64	17,90	0,16
35	1,19	2,85	13,79	5,00	—1,98	+1,09	18,79	0,15
36	0,90	3,52	12,29	6,05	—1,05	+1,50	18,34	0,12
37	0,46	4,02	12,29	6,8	—0,23	+0,00	18,57	0,05
38	0,36	4,19	11,65	6,89	—0,61	+0,64	18,54	0,05
39	0,40	4,15	10,54	8,14	—1,25	+1,11	18,68	0,07
40	0,39	4,16	9,61	9,23	—1,09	+0,93	18,84	0,09
41	0,38	4,19	8,68	10,16	—0,93	+0,93	18,84	0,10
42	0,38	4,23	7,72	10,99	—0,83	+0,96	18,71	0,12
43	0,38	4,26	6,76	11,78	—0,79	+0,96	19,02	0,14
44	0,31	4,31	6,19	12,40	—0,62	+0,57	18,59	0,14
45	1,14	2,86	10,21	8,88	+3,52	—4,02	19,09	0,34
46	1,97	1,85	12,55	6,76	+2,12	—2,34	19,31	0,57
47	1,37	2,88	10,62	8,51	—1,75	+1,93	19,13	0,38
48	0,89	3,52	9,62	9,64	—1,13	+1,00	19,26	0,25

Таблица 100 (окончание)

№ опыта	c_1^{Ca}	c_1^{Ba}	c_2^{Ca}	c_2^{Ba}	Отдано в раствор м-экв.		c_3 суммарное	K
					BaO	CaO		
49	0,50	3,97	9,33	10,08	- 0,44	+0,29	19,41	0,13
50	0,30	4,16	9,08	10,72	-0,64	+0,25	19,80	0,08
51	0,29	4,22	8,40	11,53	-0,81	+0,68	19,93	0,94
52	1,23	2,86	11,94	7,78	+3,75	-3,54	19,72	0,28
53	1,90	1,84	14,85	5,71	+2,07	-2,91	20,56	0,39
54	2,41	1,31	16,87	3,76	+1,95	-2,02	20,63	0,41
55	2,74	0,93	18,53	2,39	+1,37	-1,66	20,92	0,38
56	2,87	0,71	20,37	1,16	+1,23	-1,84	21,53	0,23
57	2,48	0,76	22,76	0,00	+2,03	-2,39	22,76	—
58	1,64	2,20	20,76	2,41	-2,41	+2,00	23,17	0,08
59	1,26	5,79	18,55	5,04	-2,63	+2,21	23,59	0,06
60	1,01	7,77	16,69	6,79	-1,75	+1,86	23,48	0,05
61	0,53	6,46	16,58	6,96	-0,17	+0,11	23,54	0,03
62	2,18	4,07	21,49	2,78	+4,18	-4,91	24,74	0,07
63	3,43	2,62	24,93	0,00	+2,93	-3,44	24,93	—
64	2,20	6,04	22,50	2,48	-2,48	+2,43	24,98	0,04
NaCl	1,67	4,09	19,64		+5,39	+2,86		
	1,76	4,06	—		+5,19	+3,29		

трации в растворе, вдруг снова усиленно поглощает катион, чтобы устранить повышение концентрации, или же усиленно отдает другой катион, чтобы предотвратить понижение концентрации за известный предел.

Постоянная уравнения Г. Л. Стадникова в этой серии опытов лишь в одном случае достигает 1,02 (опыт 28), во всех же остальных случаях она выражается правильной дробью, между тем как в предшествующей серии она очень часто была больше 1, один раз достигла 3,56 и один раз — 4,4. Зато в этой серии опытов величина постоянной меняется более плавно и правильно, то понижаясь, то повышаясь, что свидетельствует о меньшей сложности реакций, сопровождающих процесс обмена катионами.

Как видно из диаграммы, процесс обогащения барием протекает по сплошной кривой, начинающейся в точке *A* и проходящей через точки с цифрой 1 до конечной точки *B*; по мере повышения концентрации бария в растворе количество поглощенного породой бария становится все меньше и меньше и только перед самым концом (последние два опыта) наблюдается повышение поглотительной способности породы, причем кривая обогащения обнаруживает тенденцию перейти в прямую, параллельную оси ординат. Процесс обеднения барием, начинаясь в точке *B*, проходит по пунктирной линии через точки в кружках с цифрой 1 почти до оси абсцисс, откуда начинается второй процесс обогащения барием, выражающийся сплошной кривой, проходящей через точки с крестиками и цифрой 2; в точке *C* кривая круто поворачивает вверх и дальше идет параллельно оси ординат до точки *D*: концентрация бария в растворе не меняется, несмотря на систематические прибавления раствора хлористого бария. Необходимо отметить, что вторая кривая обогащения барием проходит несколько ниже и правее кривой первого обогащения.

Это обстоятельство имеет большое значение; при втором пермутиро-

вании породы раствором хлористого бария констатируется понижение ее поглотительной способности по отношению к барий-иону. Вместе с этим и кривая обеднения породы барием при втором опыте (пунктирная кривая через точки с крестами в кружках и цифрой 2) резко сдвинулась влево по

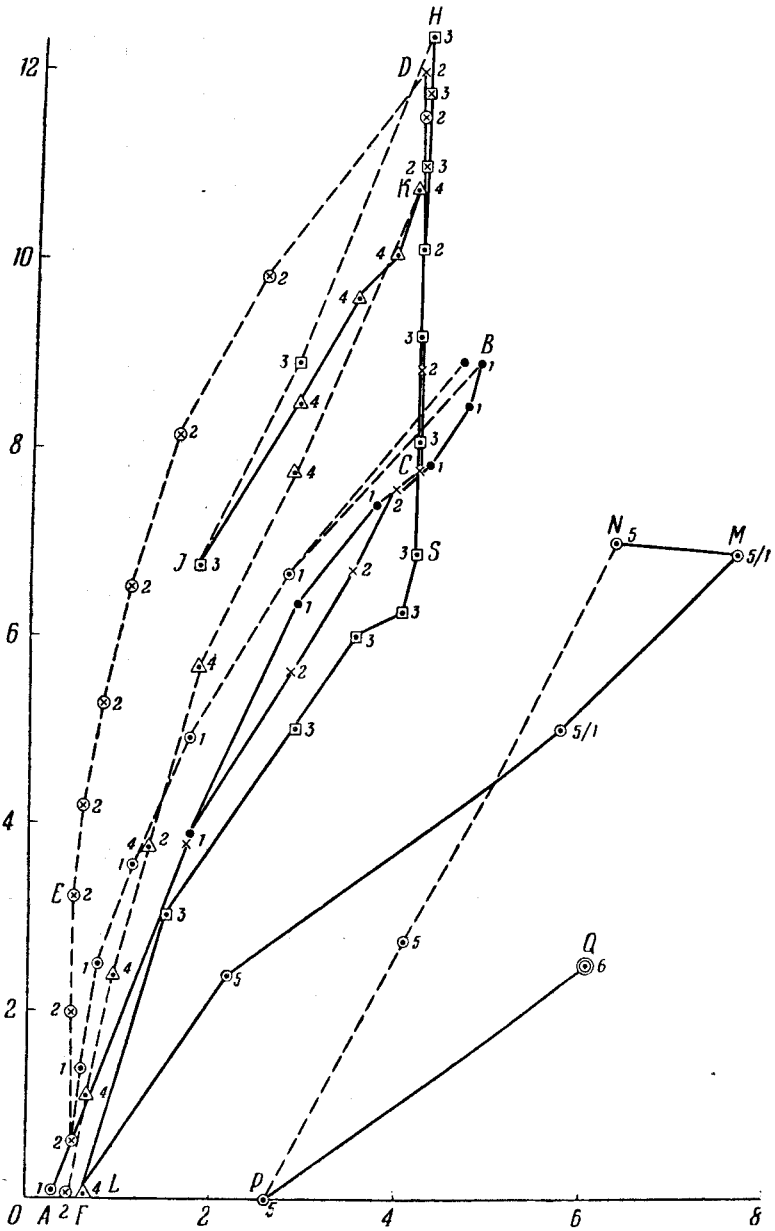


Рис. 22

сравнению с кривой первого обогащения барием (пунктирная кривая между точками B и A через точки в кружках с цифрой 1). Говоря иначе, слабо выраженное в первом туре опытов расхождение кривых обогащения и обеднения породы барием, во втором туре, т. е. после действия на породу довольно крепких растворов хлористого бария, становится ярким. Таким образом, в первом туре опытов порода сильнее поглощает барий и сильнее

отдает его в раствор, чем при втором туре, когда она слабее поглощает барий и медленнее отдает его в раствор; таким образом, хлористый барий снижает, депрессирует реакционную способность глинистой породы.

Это интереснейшее явление наблюдалось в дальнейших опытах и было подвергнуто довольно подробному изучению. Из точки *D* кривая обеднения идет через точки с крестиками и цифрой 2 до точки *E*, образуя заметную выпуклость к оси ординат; начиная же от точки *E*, процесс протекает по прямой, параллельной оси ординат, до конечной точки *F*.

В рассматриваемом случае расхождение кривых обогащения и обеднения барием слишком велико, чтобы вызывать какие бы то ни было сомнения; можно, впрочем, думать, что направление кривой обеднения в значительной мере обуславливается степенью обогащения породы барием, т. е. высотой подъема на диаграмме точки *D*, и в этом видят причину различно выраженного гистерезиса в первом туре опытов, т. е. между первой кривой обогащения и первой кривой обеднения; однако дальнейшие опыты показали, что такое толкование процесса не имеет под собой экспериментальных оснований.

От точки *F* начинается третье обогащение породы барием и проходит по сплошной линии через точки в квадратах с цифрой 3; надо опять указать, что третья кривая обогащения проходит ниже и правее второй кривой обогащения; это значит, что повторные пермутирования вызывают сдвиг кривых обогащения породы барием вправо и книзу. Дойдя до точки *G*, третья кривая обогащения круто поворачивает вверх и идет до точки *H*, лежащей на диаграмме выше точки *D* — конца кривой второго обогащения, параллельно оси ординат, и на своем пути совпадает в пределах ошибок опыта с соответствующим участком второй кривой обогащения; это означает, что и при третьем обогащении порода показывает ярко выраженное противодействие стремлению повысить концентрацию раствора за тот же крайний предел — 4,2 м-экв. бария в 100 мл.

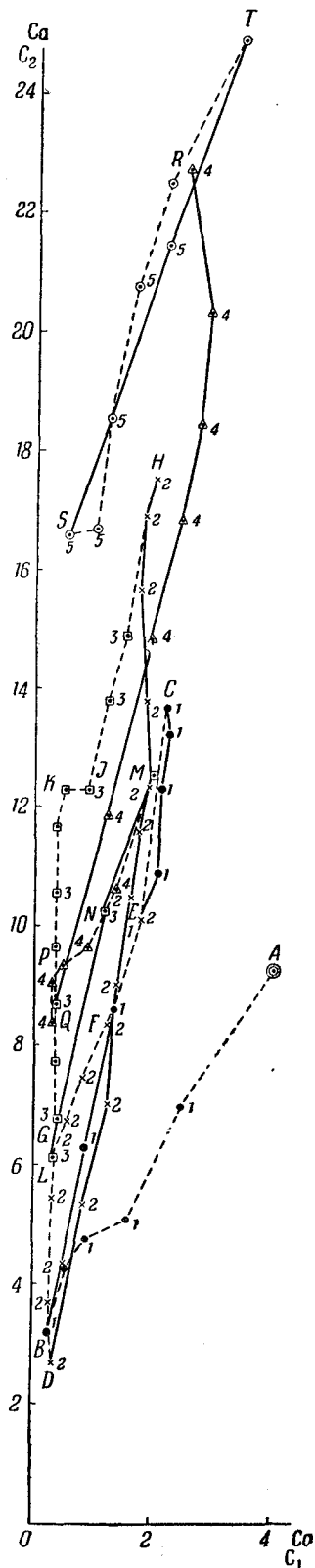


Рис. 23

Выйдя из точки *H*, третья кривая обеднения пересекает вторую кривую обеднения и через точки в квадратах с цифрой 3 достигает точки *J*. Здесь процесс обеднения прерван и начат новый четвертый процесс обогащения с целью установить, пойдет ли процесс обратно по третьей кривой обеднения или же, вследствие гистерезиса, по промежуточной кривой перейдет на кривую обогащения. Как видно из диаграммы, четвертый процесс обогащения пошел по промежуточной кривой через точки в треугольниках с цифрой 4 до точки *K*, лежащей на параллельной ординате ветви второй и третьей кривых обогащения; этим дано новое доказательство наличия гистерезиса степени обогащения породы барием.

От точки *K* начинается четвертое обеднение барием; оно проходит по пунктирной линии через точки в треугольниках с цифрой 4 до лежащей близко к оси абсцисс точки *L*.

Ход третьей и четвертой кривых обеднения показывает, что и эти линии смещаются при повторных пермутированиях вправо и книзу.

От точки *L* начинается пятый процесс обогащения породы барием; в этом случае сначала были прибавлены 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария; результат этого опыта выражен на диаграмме первой точкой в кружке с цифрой 5 на сплошной линии. После этого опыта к оставшемуся над породой раствору было прибавлено 100 мл раствора хлористого бария, чтобы выяснить, возможно ли повысить концентрацию раствора после наступления равновесия за указанный выше персдел (4,2 м-экв. в 100 мл), и если возможно, то каково будет влияние этого повышения на реакционную способность породы. Два таких опыта дали на диаграмме точки в кружках с цифрами $\frac{5}{1}$. Концентрация раствора сильно повысилась, но количества поглощенного бария были меньше, чем при предельной концентрации прежних опытов; кривая обогащения барием резко сдвинулась книзу и вправо.

После второго прибавления 100 мл раствора хлористого бария к оставшемуся над породой раствору было прибавлено 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария; после наступления равновесия концентрация раствора оказалась меньше, чем в предыдущем опыте (на диаграмме точка *N*), однако небольшое поглощение породой бария имело место; здесь, очевидно, протекал один из видов сорбции, о которых говорилось выше, но не обмен катионами.

Из точки *N*, вследствие прибавления к оставшемуся над породой раствору 100 мл раствора хлористого кальция, процесс обеднения барием пошел по пунктирной линии *NP*; концентрация бария в породе c_2^{Ba} достигла нуля при сравнительно высокой концентрации этого катиона в растворе; замечательно, что кривая обеднения пересекла кривую обогащения; это значит, что при высокой концентрации отдача породой бария в раствор протекает быстрее, чем поглощение. Из точки *P* процесс обогащения пошел по линии *PQ*, где данная серия опытов была закончена. Направление последних двух кривых обогащения (*LM* и *PQ*), сильно сдвинутых вправо и книзу, показывает, что более концентрированные растворы хлористого бария очень сильно снижают обменную способность глинистой породы, как бы отравляют ее; становится до некоторой степени понятной показанная породой боязнь крепких концентраций и ее стремление противодействовать повышению концентрации в растворе за определенный максимум (4,2).

Процессы обогащения и обеднения породы кальцием в этой серии опытов в общем протекают аналогично тем же процессам предыдущей серии: так же кривые обогащения подмываются все выше и выше при пермутиро-

вании раствором хлористого кальция, так же кривые обеднения останавливаются все выше и выше при пермутировании раствором хлористого бария, так же те и другие кривые при каждом новом пермутировании сдвигаются влево к оси ординат, так же происходит накопление кальция в породе по мере повторения пермутирований, так же те и другие кривые образуют петли с характером гистерезиса в области малых концентраций кальция в растворе. В то же время ясно заметны и значительные отличия: кривые обеднения ярко выражают способность противодействовать понижению концентрации кальция в растворе за известный минимум (0,38—0,40 м-экв.); так, кривая обеднения 2 от точки *G* до конечной точки *D* идет параллельно оси ординат, кривая обеднения 3 на еще большем расстоянии (от точки *K* до точки *L*) также идет параллельно оси ординат, а кривая 4 показала эту тенденцию, но вследствие изменения пермутирующего катиона скоро перешла в кривую обогащения.

В отличие от кривых предыдущей серии опытов, где кривые обогащения породы кальцием в верхней своей части идут параллельно ординате, показывая тем способность противодействовать повышению концентрации кальция в растворе, в данной серии опытов кривая обогащения 2 образует ясную выпуклость в сторону оси ординат, что как бы говорит о слишком сильно проявленном противодействии повышению концентрации, кривая же обогащения 4 образует резкий прогиб в противоположную ординате сторону, что говорит о недостаточности проявления вначале противодействия повышению концентрации кальция в растворе и о повышении этого противодействия к концу обогащения кальцием; одновременно проявленное кривой обеднения 5 стремление сдвинуться к оси ординат вызвало образование большой петли, которая, однако, не замкнулась и даже не показала тенденции к такому замыканию.

Описанная серия опытов была закончена пермутированием оставшейся породы 10%-ным раствором поваренной соли; полученные результаты даны в двух последних строках табл. 100.

Эти результаты показывают, что из 22,5 м-экв. кальция, поглощенного породой, поваренная соль вытеснила только 2,86 м-экв.; это значит, что большая часть поглощаемого породой кальция переходит в пермутируемое состояние, как это было видно и раньше из чисел табл. 95 и хода кривых обогащения и обеднения на диаграмме. Еще более интересные цифры получены для бария; подсчеты поглощенного и отданного в раствор бария говорят, что к моменту пермутирования поваренной солью в породе оставалось 2,48 м-экв. бария; между тем поваренная соль выделила из породы 5,39 м-экв. бария; разница между этими цифрами слишком велика (2,91), чтобы можно было отнести ее за счет ошибки опыта, как это допустимо было в опыте 32. Тем не менее анализ раствора был повторен через два дня; этот срок был выбран по той причине, что результаты изучения реакций глинистых пород при разбавлении раствора, с которым они до этого находились в равновесии, ясно показывали, что с разбавленным раствором, сохранившим прежнее соотношение между концентрациями катионов, глинистая порода не находится в равновесии, вследствие чего в системе возникают новые реакции. Полученные при повторном анализе числа говорят, что при всяком нарушении состояния системы, в том числе и при отобрании одной четверти объема раствора, в ней начинаются новые процессы; для бария была найдена цифра 5,19, для кальция 2,86 и 3,29; при этом барий поглощался из раствора, а кальций переходил в раствор.

Расхождение между цифрами первого и второго анализов наблюдались автором неоднократно, но не могли получить объяснения до изучения влияния разбавления раствора на состояние равновесия; теперь эти расхождения понятны. С этой же точки зрения можно объяснить и расхождение между указанными цифрами для бария, оставшегося по расчету в породе и выделенного в раствор при пермутировании поваренной солью. Во время отбора проб для анализа между взятием 100 мл раствора и приливанием новых 100 мл проходит обычно около часа; в течение этого промежутка поглощается некоторое количество бария вследствие одной из описанных в предыдущей главе реакций; известно, что в коллоидах процессы протекают очень быстро в течение первого часа (обычно поглощается около 90 % всего сорбируемого количества) и затем сильно замедляются. Половина поглощенного в этот промежуток бария ускользает от определения при последующих анализах, что и приводит к накоплению в породе заметных количеств неучитываемого при опытах катиона. Поглощенный таким образом барий не пермутировался хлористым кальцием, но переходил в раствор при действии поваренной соли; такого рода явления отмечались уже раньше. Подобные только что рассмотренным расхождения между цифрами мы встретим и дальше.

Глава X

ПРОЦЕССЫ ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

В предыдущей главе мы видели, что представления почвоведов о процессах обмена почвами одних катионов на другие, о так называемом поглощающем комплексе, весьма туманны и далеко не отвечают явлениям, действительно происходящим в природе. Поэтому как самый процесс почвообразования из глинистых пород, так и характер тех химических превращений, которые происходят в почвах при внесении в них солей или при действии на них естественных вод, содержащих в растворенном виде соли, представляют значительный интерес и, стало быть, должны привлечь внимание исследователей. Однако для решения вопросов, связанных с почвообразованием, необходимо предварительно изучить те изменения, которые претерпевают глинистые породы под влиянием различных факторов, обычно играющих роль в природе и оказывающих влияние на ее жизнь; к числу таких факторов необходимо отнести прежде всего нагревание и охлаждение. Всестороннее изучение этого вопроса представляет еще и специальный интерес; имея ясное представление о процессе почвообразования и зная те изменения, которые претерпевает глинистая порода при превращении в почву, мы сможем, наконец, решить вопрос, были ли почвы угольных пластов почвами в агрономическом смысле, т. е. была ли на них какая-нибудь растительность или нет. Решив этот вопрос, мы тем самым ответим на другой вопрос: как происходило накопление растительного материала, давшего начало угольным пластам.

В главе VII было показано, что короткое нагревание, длящееся днями и даже часами, глинистой породы до сравнительно низкой температуры (125°) заметным образом меняет ее коллоидно-химические свойства. Это обстоятельство позволяло ожидать, что прогревание глинистой породы солнцем после ее обнажения должно значительно изменять ее свойства, а потому изучение влияния нагревания на свойства глинистых пород, на их способность к различным реакциям, которые были подробно рассмотрены в предыдущей главе, а следовательно, и на явление гистерезиса процессов обогащения и обеднения катионами представляло большой научный интерес.

Для изучения этого влияния аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м был нагрет без доступа воздуха в измельченном виде до 80 — 90° в течение трех месяцев, после чего для него было прослежено обогащение кальцием и обеднение барием, а также обогащение барием и обеднение кальцием. Так как для этого аргиллита в естественном состоянии уже раньше были изучены те же превращения, то мы легко могли проследить характер и размеры тех изменений, которые произошли в этой глинистой породе. Однако для полной оценки полученных результатов необходимо было изучить и поведение различных агрономических почв в тех же условиях, а также почв угольных пластов. Результаты этих исследований излагаются в настоящей главе.

Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0 — 154,5 м; нагрет до 80—90° в течение трех месяцев

№ опыта	Са с ₁	Ва с ₁	Са с ₂	Ва с ₂	Отдано в раствор м-экв.		с ₂ суммарное	А
					ВаО	СаО		
1	0,54	7,20	0,00	10,05	-10,5	+2,71	10,05	—
2	0,30	3,67	0,00	9,67	+0,38	0,00	9,67	—
3	1,27	2,41	3,36	6,82	+2,85	-3,36	10,18	1,07
4	2,03	1,57	5,73	5,04	+1,78	-2,37	10,77	1,04
5	2,60	1,26	7,14	3,81	+1,23	-1,41	10,95	1,10
6	2,94	0,72	8,26	2,78	+1,03	-1,12	11,04	1,37
7	3,19	0,49	9,03	2,13	+0,65	-0,77	11,16	1,53
8	3,39	0,35	9,41	1,64	+0,49	-0,38	11,05	1,68
9	3,49	0,24	9,79	1,33	+0,31	-0,38	11,12	1,97
10	2,30	1,79	7,01	4,49	-3,16	+2,78	11,50	0,82
11	1,48	2,83	5,33	6,30	-1,81	+1,68	11,63	0,62
12	1,03	3,47	3,90	7,55	-1,25	+1,43	11,15	0,57
13	0,60	3,89	3,47	8,30	-0,75	+0,43	11,77	0,36
14	0,44	4,15	2,76	8,79	-0,49	+0,71	11,55	0,33
15	0,33	4,27	2,22	9,34	-0,55	+0,54	11,56	0,32
16	0,24	4,37	1,83	9,68	-0,34	+0,39	11,51	0,29
17	0,16	4,45	1,72	9,88	-0,20	+0,11	11,60	0,21
18	1,09	2,87	6,04	6,61	+3,27	-4,32	12,65	0,42
19	1,91	1,90	8,52	4,31	+2,30	-2,48	12,83	0,51
20	2,34	1,27	10,93	2,73	+1,58	-2,41	13,6	0,46
21	2,46	0,83	12,07	1,76	+0,97	-1,14	13,83	0,43
22	2,56	0,60	13,00	0,83	+0,93	-0,93	13,83	0,27
23	1,77	2,04	10,54	3,67	-2,84	+2,46	14,21	0,30
24	1,05	3,35	9,72	5,08	-1,41	+0,82	14,80	0,16
25	0,71	4,11	8,79	5,97	-0,89	+0,93	14,76	0,12
26	0,41	4,58	8,50	6,39	-0,42	+0,29	14,89	0,07
27	0,27	4,82	8,18	6,81	-0,42	+0,32	14,99	0,04
28	1,03	2,87	11,29	4,49	+2,32	-3,11	15,78	0,14
29	1,56	1,89	14,97	2,24	+2,25	-3,68	17,21	0,12
30	1,94	1,28	16,72	0,53	+1,66	-1,75	17,30	0,05
31	1,43	2,82	14,43	2,75	-2,17	+2,29	17,18	0,09
32	0,83	3,85	13,86	3,57	-0,82	+0,57	17,43	0,06
NaCl	1,10	3,37	10,43		+7,19	+3,43		

При исследовании аргиллита из скв. К-32 после его нагревания были получены числа, собранные в табл. 101 и представленные на диаграммах (рис. 24 и 25). В отличие от естественного аргиллита нагретый дает значительно меньшие верхние величины для постоянной уравнения Стадникава, причем при перемене пермутирующей соли эта постоянная дает не столь резкие скачки, не показывает заметных остановок и довольно плавно переходит к своему нижнему значению. Но самым замечательным является то обстоятельство, что нагретый аргиллит совершенно не обнаруживает способности противодействовать изменению концентрации в растворе как в сторону повышения при обогащении тем или другим катионами, так и в сторону понижения при обеднении катионами. Представленные на диаграмме (рис. 24) кривые изменения содержания бария в нагретом аргиллите не показывают явления гистерезиса и в то же время говорят вполне ясно, что и в этом случае процессы обогащения и обеднения породы барием на всем их протяжении необратимы; здесь нет стремления нисходящей ветви перейти на предыдущую нисходящую ветвь, как нет и промежуточных кривых. Пересечение нисходящей ветвью *СЕ* в точке *D* восходящей ветви *BC* не представляет гистерезиса, а является лишь результатом сдвига кривых вправо от оси ординат; такой же характер носит и пересечение нисходящей ветвью *FN* в точке *G* восходящей ветви *EF*. Это смещение кривых обогащения и обеднения породы барием происходит

вследствие понижения обменной способности породы при каждом новом пермутировании; для данной концентрации бария в растворе количество поглощенного породой или отданного в раствор бария становится все меньше и меньше по мере повторения пермутирований.

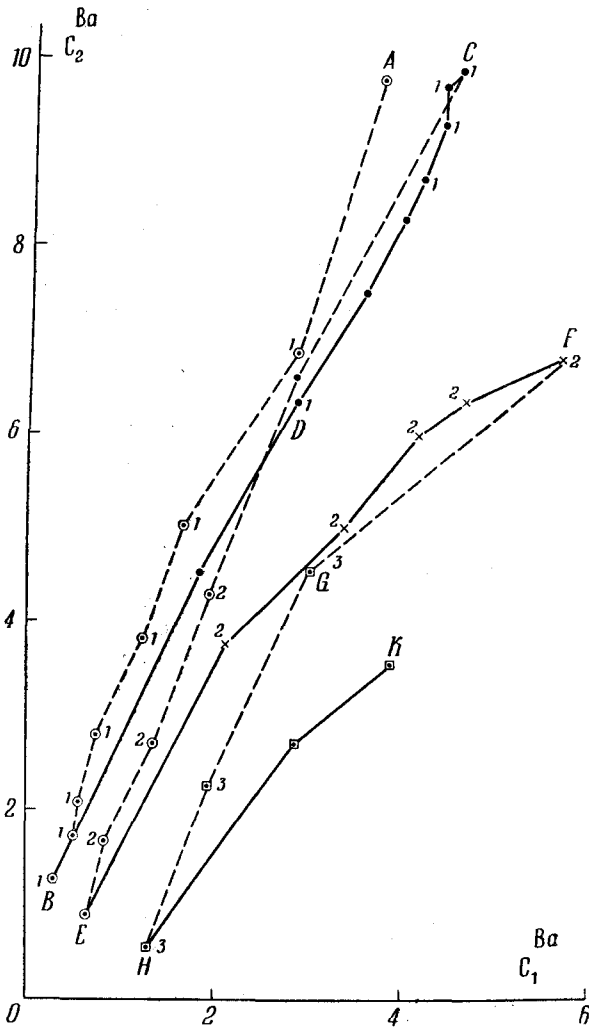


Рис. 24. Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—134,5 м, нагретый до 80—90°

Кривые обогащения и обеднения нагретого аргиллита кальцием не обнаруживают столь резкого отличия от тех же кривых естественного аргиллита; однако и они уже не образуют петель с характером гистерезиса, но совершенно закономерно сдвигаются вверх и влево, показывая тем постепенное накопление в породе кальция вследствие частичного перехода поглощенного катиона в непермутуемое состояние; однако накопление кальция в нагретом аргиллите идет медленнее, чем в естественном, что легко можно видеть при сравнении чисел соответствующих таблиц и сопоставлении диаграмм.

Мы видим, что нагревание глинистых пород до 80—90° без доступа воздуха в течение сравнительно короткого срока (3 месяца) коренным образом меняет их свойства; следовательно, данный аргиллит никогда не нагревался до этой температуры. А так

Так как этот аргиллит входит в состав угленосной толщи Воркутского каменноугольного месторождения,

то надо признать, что и вся эта толща, а вместе с нею и пласты каменных углей не нагревались до этой температуры; так называемая теория метаморфизма углей падает окончательно.

Так как всякая глинистая почва подвергается систематическому прогреванию солнцем, то надо ожидать, что образующие почвы глины по своей реакционной способности должны стоять довольно близко к только что описанному нагретому аргиллиту. Между различными почвами в этом отношении будет наблюдаться определенная разница в зависимости от продолжительности нагревания их солнцем; поэтому представляло особенный интерес изучение 1) девственной почвы бóльшей земельной тундры, которая бóльшую часть года лежит под снегом, а в течение короткого лета слабо прогревается солнцем вследствие густого травянистого покрова; 2) ежегодно распахиваемой близко к первой расположенной почвы на террасе р. Воркуты, каковая почва значительно раньше освобождается от снега и сильнее прогревается солнцем вследствие отсутствия травянистого покрова (полка огорода) и, наконец, 3) полевую почву из более южных районов (Интинское бурогольное месторождение). Это изучение почв с совершенно новой точки зрения должно было показать с полной ясностью постепенный ход химического изменения глинистых пород и дать новые характеристики почв, которые позволили бы решить вопрос относительно ископаемых глинистых пород — были ли они когда-нибудь почвами в агрономическом смысле.

Результаты исследования целинной почвы из тундры даны в табл. 102 и представлены на диаграммах (рис. 26 и 27). Почва была взята близ сельскохозяйственной опытной станции комбината Воркут-уголь на глубине 15—20 см; после высушивания при комнатной температуре почва была растерта в ступке и пропущена через сито с отверстиями в 0,5 мм для от-

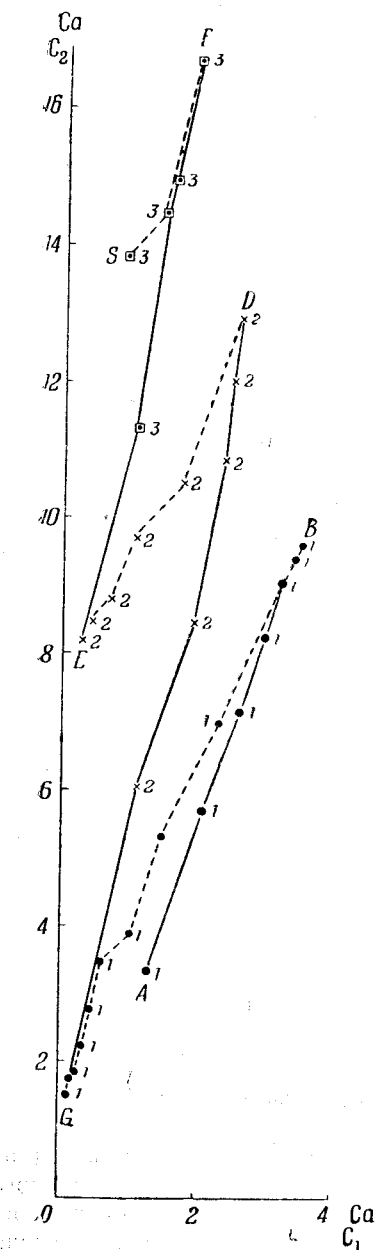


Рис. 25. Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, нагретый до 80—90°

деления от корней. Валовой анализ почвы дал следующие результаты: потеря при прокаливании 3,77%; SiO₂ — 73,47%; R₂O₃ — 22,10%; Fe₂O₃ — 4,60%; CaO — 0,63%; Mg — 0,14%. 2%-ная соляная кислота оставила 88,90% нерастворимых веществ и извлекла 5,70% R₂O₃, 0,35% CaO, следы MgO.

Целинная почва из тундры; суглинок

№ опыта	Ca c ₁	Ba c ₁	Ca c ₂	Ba c ₂	Отдано в раствор м-экв.		с ₂ суммарное	K
					BaO	CaO		
1	0,00	4,92	0,00	7,30	—	—	7,30	—
2	0,78	2,83	2,87	5,43	+1,87	-2,87	8,30	0,51
3	1,30	1,76	5,14	3,69	+1,74	-2,27	8,83	0,50
4	1,77	1,12	6,34	2,47	+1,22	-1,20	8,81	0,61
5	1,98	0,75	7,64	1,53	+0,94	-1,30	9,17	0,53
6	2,21	0,52	8,34	0,74	+0,79	-0,70	9,08	0,38
7	2,31	0,36	9,11	0,28	+0,46	-0,77	9,39	0,19
8	1,62	2,11	6,79	3,13	-2,85	+2,32	9,92	0,39
9	0,98	3,28	6,27	4,51	-1,38	+0,52	10,78	0,21
10	0,61	3,97	5,66	5,27	-0,76	+0,61	10,93	0,12
11	0,40	4,19	5,43	5,78	-0,51	+0,23	11,21	0,10
12	0,16	4,33	5,43	6,11	-0,33	0,00	11,54	0,04
13	0,99	2,56	6,55	4,16	+1,95	-1,12	10,71	0,24
14	1,34	1,55	8,17	3,71	+1,38	-1,62	11,88	0,52
15	1,55	1,03	9,65	2,44	+1,27	-1,48	12,09	0,78
16	1,71	0,71	10,87	1,46	+0,98	-1,18	12,33	0,32
17	1,94	0,48	11,32	0,87	+0,59	-0,45	12,19	0,37
18	2,01	0,35	11,98	0,29	+0,58	-0,66	12,27	0,14
19	2,06	0,27	12,60	0,00	+0,46	-0,62	12,60	—
20	1,73	1,72	9,10	3,61	-3,61	+3,50	12,71	0,39
21	1,10	2,86	7,92	5,09	-1,48	+1,18	13,01	0,24
22	0,62	3,51	7,28	6,19	-1,10	+0,64	13,47	0,15
23	0,34	3,97	7,28	6,61	-0,42	0,00	13,89	0,08
24	0,22	4,21	7,00	7,03	-0,42	+0,28	14,03	0,05
25	0,10	4,37	7,00	7,38	-0,35	0,00	14,38	0,02
26	0,76	2,57	9,34	5,35	+2,03	-2,34	14,69	0,17
27	1,27	1,58	10,75	3,89	+1,46	-1,41	14,64	0,29
28	1,40	1,11	12,80	2,30	+1,59	-2,05	15,10	0,22
29	1,76	0,78	13,39	1,17	+1,13	-0,59	14,56	0,20
30	1,78	0,57	14,76	0,26	+0,91	-1,37	15,02	0,05
31	1,96	0,41	15,50	0,00	+0,63	-0,54	15,30	—
32	1,48	1,87	12,77	3,17	-3,17	+2,53	15,94	0,19
33	1,67	1,23	14,00	1,72	+1,45	-1,23	15,72	0,16
NaCl	2,03	1,32	8,00	—	+3,53	+6,00	—	—
HCl		0,60		0,00	-0,00	0,00		

Примечание. Почва пермутирована раствором BaCl₂; после этого пятью разбавлениями содержание Ca-иона в растворе доведено до ничтожной величины (0,007 м-экв. в 100 мл), а содержание бария до 0,28 м-экв. в 100 мл; при этих разбавлениях не происходило никаких реакций между породой и раствором: ни поглощения бария и кальция из раствора, ни выделения их в раствор; после пятого разбавления было снято 100 мл раствора и прибавлено 100 мл раствора хлористого бария с этого опыта начинается серия поочередных пермутирований почвы растворами хлористого кальция и бария, результаты которых приведены в таблице.

При определении обменной способности этой почвы в принятых при описываемых исследованиях условиях получены следующие результаты: 100 г почвы поглотили из раствора 0,4980 г BaO, или 6,49 м-экв., и отдали в раствор 0,0400 г CaO, или 1,42 м-экв.; отсюда коэффициент солёности $E_{Na} : E_{Ca}$ вычисляется равным 3,57. Почва эта представляет ледниковый нанос и, следовательно, никогда не приходила в соприкосновение с морской или жесткой пресной водой; в соответствии с этим при действии поваренной соли порода отдает в раствор алюминий; незначительные количества алюминия переходят также в раствор хлористого бария.

В этой же почве интересным является соотношение между входящим в ее состав пермутируемым и непермутируемым кальцием. Согласно валовому анализу, почва содержит 0,63% CaO; следовательно, в 100 г почвы содержится 22,5 м-экв. окиси кальция, между тем как раствор хлористого

бария пермутирует только 1,42 м-экв.; таким образом, пермутируемый кальций составляет лишь 6,3% общего его содержания, в то время как по мнению почвоведов «необменного кальция в почвах значительно меньше, чем обменного; например, в пахотном горизонте тульского тучного чернозема, на котором были поставлены первые из описываемых здесь вегетационных опытов обменного СаО было 1,26%, а необменного 0,5%»¹; в другом месте мы находим следующее указание почвоведов: «Исследования химического состава коллоидальных фракций различных почв показало, что в черноземных почвах мы имеем наряду с обменным кальцием, хотя и в меньших количествах, и кальций необменный, в то время как для подзолистых почв необменный кальций отсутствует»².

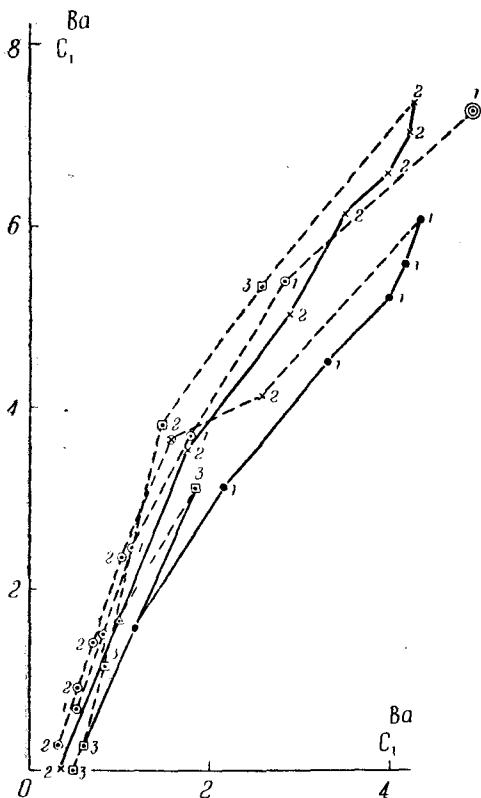


Рис. 26. Почва целинная из тундры

несовместимым выводом: при преобладании в почвах пермутируемого кальция их обменная способность должна быть велика; так, для упомянутого тульского чернозема эта способность должна выражаться цифрой 45 м-экв. на 100 г почвы; между тем почвоведы дают для почв более низкие цифры, колеблющиеся в пределах 10—15 м-экв. Если мы возьмем наиболее бедные кальцием огнеупорные глины, содержащие в круглых числах 0,4% СаО, и допустим, что они содержат только пермутируемый кальций, то в этом случае мы не увидим несоответствия между положением почвоведов и низким числом для обменной способности почв; но таких глин среди почвообразующих пород слишком мало, если только они во-

На первый взгляд это положение почвоведов может служить основанием для суждения о том, были ли почвы угольных пластов почвами в агрономическом смысле или нет; не приходится говорить, насколько важно точное решение этого вопроса для развития учения о происхождении углей и угольных бассейнов. Если почва угольного пласта содержит больше пермутируемого кальция, чем непермутируемого, то можно сказать, что она была когда-то почвой в агрономическом смысле, т. е. что на ней был когда-то луг и лес; при обратном же соотношении указанных составных частей мы можем думать, что почва угольного пласта никогда не была почвой в агрономическом смысле, т. е. что накопление растительного материала, служившего материнским веществом угольному пласту, происходило в болоте.

Однако внимательное рассмотрение указанного положения почвоведов приводит к двум

¹ К. К. Гедройц. Почвенный поглощающий комплекс, растение и удобрение. Сельхозгиз, 1935, стр. 4.

² Ф. Н. Германов, *ibid.*, стр. 10.

обще встречаются. Все другие глины и почвы содержат значительно больше кальция; в частности, почва тундры должна была бы показать обменную способность около 20, если бы положение почвоведов отвечало действительности, на самом же деле эта величина составила только 6,49.

В настоящее время мы знаем, что непермутируемый кальций глинистых пород способен переходить в пермутируемое состояние при действии растворов хлористого натрия и отчасти хлористого бария. Однако едва ли возможно предполагать, что почвообразующие глины, вообще говоря, приходили в соприкосновение с растворами поваренной соли; уже одно наличие в них пермутируемого кальция и находимые для них коэффициенты солёности (см. ниже) говорят против этого; эти глинистые породы более часто приходили в соприкосновение с естественными жесткими водами, а мы знаем теперь, что при действии на такие породы кальциевых солей постоянно наблюдается переход пермутируемого кальция в непермутируемое состояние. Не считая необходимым и интересным входить в рассмотрение причин этого несоответствия, мы должны только подчеркнуть, что это положение почвоведов нельзя класть в основу решения вопроса о процессах почвообразования и тем более нельзя базировать на нем выводов об условиях накопления растительного материала, давшего начало угольным пластам. Для решения этих вопросов необходимо искать другие основания в результатах более глубокого изучения почв и их способности вступать в реакции с растворами солей.

Приведенные в табл. 102 результаты исследования целинной почвы из тундры и их сопоставление с соответствующими данными для естественного и нагретого аргиллита из скв. К-32 приводят к следующим заключениям: почва тундры, как и аргиллиты, показывает способность накапливать поглощаемый из раствора кальций, переводя его в непермутируемое состояние; у почвы, как и у аргиллитов, не наблюдается эквивалентности между поглощаемым и отдаваемым в раствор катионом; в отличие от естественного и сходно с нагретым аргиллитом почва тундры дает плавно меняющуюся постоянную уравнения Стадчикова, причем для почвы тундры эта постоянная показывает более ясную задержку изменения своей величины в начале пермутирования (опыты 2, 3, 4 и 5).

В отличие от нагретого аргиллита и сходно с естественным почва тундры обнаруживает явление гистерезиса обогащения и обеднения ее барием, как это видно из сопоставления кривых; надо, однако, признать, что у почвы гистерезис выражен менее ярко, чем у естественного аргиллита. Подобно бариевым кривым естественного аргиллита, соответствующие кривые тундровой почвы при повторных пермутированиях сдвигаются вверх и влево к оси ординат, между тем как у нагретого аргиллита мы наблюдаем смещение тех же кривых вниз и вправо к оси абсцисс. Кривые кальция для почвы мало характерны и показывают большое сходство с соответствующими кривыми естественного и нагретого аргиллитов.

Долинная старопашотная почва с террасы р. Воркуты дала при валовом анализе следующие результаты: потеря при прокаливании 5,88%; SiO_2 — 74,07%; R_2O_3 — 18,15%; Fe_2O_3 — 3,40%; CaO — 0,84%; MgO — 0,50%; CO_2 — 0,0%. 2%-ная соляная кислота оставила 88,16% нерастворимых веществ и извлекла 4,55% R_2O_3 , 0,85% CaO и 0,27% MgO .

При пермутировании раствором хлористого бария 100 г почвы поглотили из раствора 0,7950 г BaO , или 10,36 м-эquiv., и отдали в раствор 0,1930 г CaO , или 6,91 м-эquiv.; отсюда вычисляется коэффициент солёности

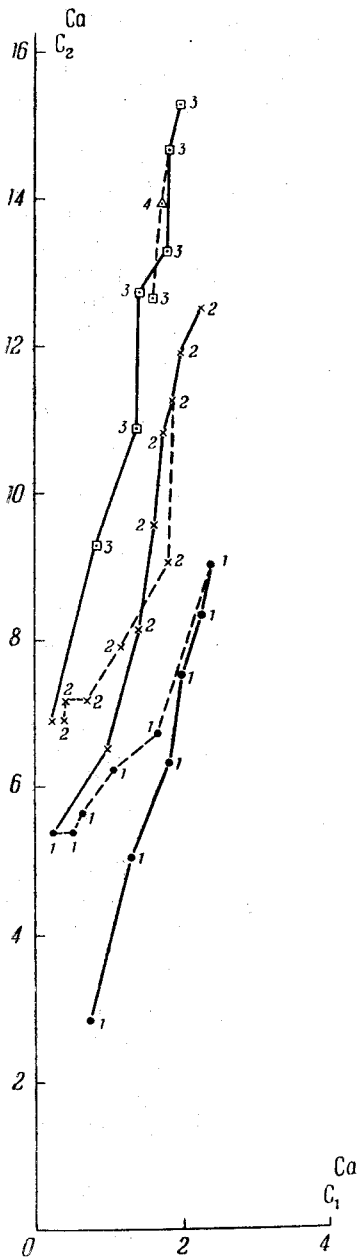


Рис. 27. Почва целинная из тундры

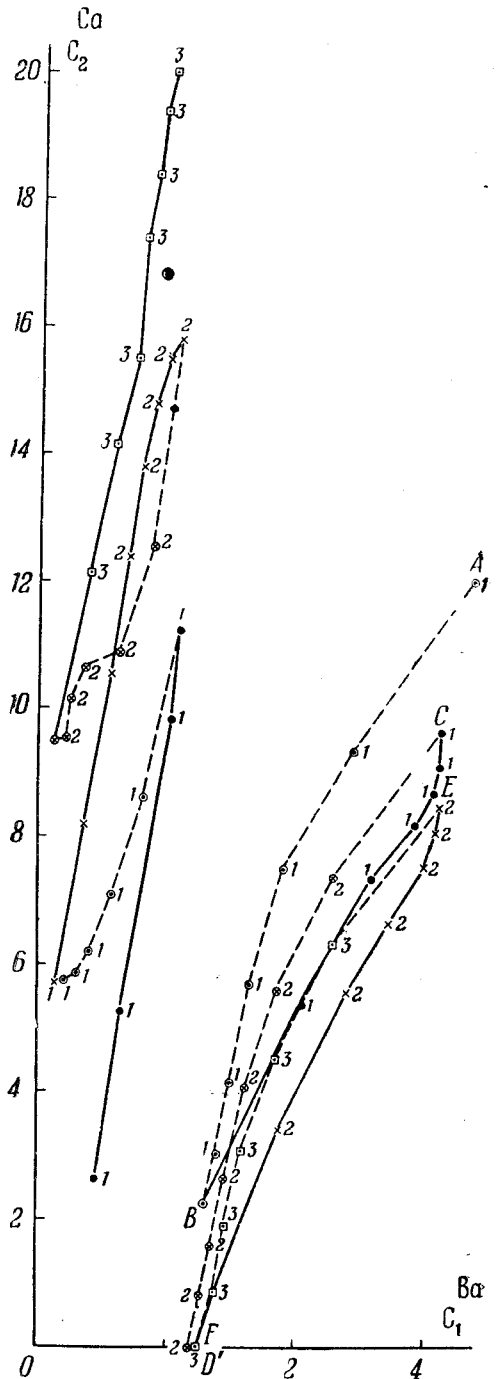


Рис. 28. Почва долинного старопашотного участка

$E_{Na} : E_{Ca}$ равным 0,49, что вполне естественно, так как эта почва была нанесена жесткими водами Воркуты, а после приноса ежегодно омывалась весенними водами той же реки.

Необходимо отметить, что и в этой почве способный к обмену кальций

составляет лишь 23% общего его содержания; следовательно, приведенное выше положение почвоведов не применимо и к данной почве.

При поочередном пермутировании этой почвы растворами хлористых бария и кальция получены результаты, собранные в табл. 103 и представленные на диаграмме (рис. 28).

Таблица 103

Почва долинного старопахотного участка сельскохозяйственной станции комбината Воркутуголь; глуб. 0,2 м

№ опыта	Ca c ₁	Ba c ₂	Ca c ₂	Ba c ₂	Отдано в раствор м-экв.		Ca суммарное	K
					BaO	CaO		
1	0,00	4,82	0,00	12,11	-12,11	—	12,11	—
2	0,84	2,95	2,59	9,42	+2,69	-2,59	12,01	1,03
3	1,24	1,86	5,29	7,48	+1,94	-2,70	12,77	0,94
4	1,68	1,28	6,77	5,76	+1,72	-1,48	12,53	1,11
5	1,84	0,95	8,57	4,18	+1,58	-1,80	12,75	0,96
6	2,01	0,71	9,91	3,03	+1,15	-1,34	12,94	0,87
7	2,17	0,51	11,28	2,23	+0,80	-1,37	13,51	0,84
8	1,61	2,08	8,64	5,52	-3,29	+2,64	14,16	0,49
9	1,10	3,17	7,18	7,42	-1,90	+1,46	14,60	0,36
10	0,73	3,90	6,22	8,34	-0,92	+0,96	14,56	0,25
11	0,51	4,11	5,86	8,75	-0,41	+0,36	14,61	0,18
12	0,27	4,25	5,79	9,22	-0,47	+0,007(?)	15,01	0,10
13	0,19	4,33	5,67	9,69	-0,47	+0,12	15,36	0,07
14	0,74	2,61	8,29	7,48	+2,21	-2,62	15,77	0,25
15	1,07	1,67	10,66	5,66	+1,82	-2,37	16,32	0,34
16	1,35	1,16	12,46	4,04	+1,62	-1,80	16,50	0,37
17	1,57	0,85	13,85	2,69	+1,35	-1,39	16,54	0,35
18	1,77	0,65	14,80	1,55	+1,14	-0,95	16,35	0,28
19	1,91	0,49	15,57	0,73	+0,82	-0,77	16,30	0,18
20	2,06	0,39	15,93	0,03	+0,70	-0,36	15,96	—
21	1,70	1,77	12,57	3,44	-3,41	+3,36	16,01	0,26
22	1,18	2,74	10,89	5,65	-2,21	+1,68	16,54	0,22
23	0,62	3,46	10,75	6,74	-1,09	+0,14	17,49	0,11
24	0,42	3,87	10,18	7,57	-0,83	+0,57	17,75	0,08
25	0,34	4,12	9,54	8,13	-0,56	+0,64	17,67	0,07
26	0,16	4,28	9,54	8,52	-0,39	0,00	18,06	0,33
27	0,76	2,57	12,09	6,39	+2,13	-2,55	18,48	0,15
28	1,11	1,66	14,25	4,54	+1,85	-2,16	18,79	0,21
29	1,46	1,09	15,55	3,21	+1,33	-1,30	18,76	0,28
30	1,56	0,82	17,46	1,88	+1,33	-1,91	19,30	0,20
31	1,74	0,62	18,44	0,80	+1,04	-0,98	19,24	0,12
32	1,84	0,45	19,46	0,08	+0,72	-1,02	19,46	—
33	1,96	0,35	20,16	0,00	+0,65	-0,70	20,16	—
NaCl	2,67	0,60	11,74	—	+2,10	+8,42	—	—
HCl	1,68	0,34	10,00	—	0,00	+1,71	—	—

Примечание. Почва пермутирована раствором BaCl₂; для нее найдено E Na : E Ca = 0,49. Последующими пятью разбавлениями содержание кальций-иона в растворе доведено до незначительной величины (0,04 м-экв. в 100 мл), а содержание бария — до 0,24 м-экв. в 100 мл. После пятого разбавления было снято 100 мл раствора и прилито 100 мл раствора хлористого бария; с этого опыта начинается серия поочередных пермутирований почвы растворами хлористого кальция и бария; результаты их даны в таблицах. Во время пяти предварительных разбавлений реакций между почвой и растворами не замечено.

Данные таблицы показывают значительное сходство с теми числами, которые были получены при таких же опытах с целинной почвой из тундры. И в этом случае значение постоянной уравнения Стадника в первых шести опытах показывает заметную устойчивость, а затем медленно понижается без резких скачков, а лишь с небольшими колебани-

я м и. Количество поглощаемого бария по мере повторения пермутирования заметно падает, что говорит о понижении обменной способности почвы. Количество поглощенного кальция все время растет, что ясно указывает на переход части этого катиона в непермутируемое состояние; в связи с этим и сумма поглощенных почвой катионов непрерывно растет, хотя и медленнее, чем у аргиллитов.

Все описанные явления яснее видны на диаграмме, причем вместе со сходством двух почв выясняется и их отличие; кривые обеднения и обогащения барием этой почвы в отличие от таких же кривых почвы из тундры не показывают явления гистерезиса; нисходящая ветвь *AB* переходит в

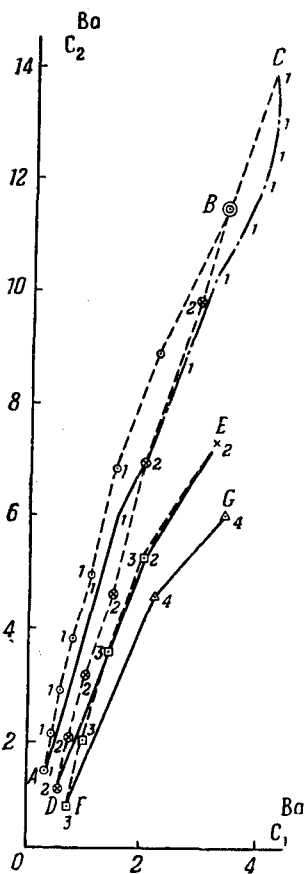


Рис. 29. Пахотная полевая почва Инты

восходящую ветвь *BC*, которая переходит в нисходящую *DC*; пересечение этой последней кривой восходящей ветви *BC* не говорит об образовании петли гистерезиса; это пересечение произошло вследствие падения обменной способности почвы и связанного с этим смещения кривых вправо и вниз к оси ординат; из точки *D* новая восходящая ветвь подымается до точки *E*, откуда процесс обеднения почвы барием идет по нисходящей ветви *EF* до пересечения с абсциссой в некотором расстоянии от начала координат. Вторая восходящая и третья нисходящая ветви также заметно смещены вправо и вниз к оси абсцисс. Здесь обнаруживается второе существенное отличие старопахотной почвы от целинной почвы из тундры, для которой мы констатировали выше смещение кривых обеднения и обогащения барием влево и вверх по направлению к оси ординат; в этом отношении старопахотная почва с террасы р. Воркуты показывает большое сходство с аргиллитом из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, нагревавшимся до 80—90° в течение трех месяцев. Напрашивается вывод, что главным фактором, обуславливающим химические изменения в почвах, является прогревание их лучами солнца; недостаток наблюдений мешает, однако, принять его.

Кривые обеднения и обогащения этой почвы кальцием не являются характерными,

так как показывают большое сходство с такими же кривыми нагретого аргиллита и целинной почвы из тундры.

Следующим образцом была полевая пахотная почва Инты; при пермутировании раствором хлористого бария 100 г этой почвы поглотили 0,8545 г BaO , или 11,14 м-экв., и отдали в раствор 0,2620 г CaO , или 9,36 м-экв.; отсюда коэффициент солёности $ENa : ECa$ вычисляется равным 0,19.

При поочередных пермутированиях эта почва дала результаты, собранные в табл. 104 и представленные на диаграммах (рис. 29 и 30). Цифры таблицы показывают, что в этом случае постоянная уравнения Стадникова еще упорнее сохраняет свое зна-

чение; это замечается в опытах 4—10, а с некоторой натяжкой и в следующих двух; дальше после некоторого понижения постоянная опять сохраняет свое новое значение (средняя величина 0,52) на протяжении девяти опытов (14—22) и затем без больших скачков понижается до 0,16. Эта почва дольше предыдущих двух обогревалась солнцем, вследствие чего в ней больше ослаблена способность к побочным реакциям, маскирующим ход процесса обмена катионами.

Числа таблицы показывают также, что с каждым новым пермутированием обменная способность почвы понижается; это яснее видно на диаграмме, где кривые обеднения барием (*AB*, *CD* и *EF*) и кривые обогащения (*AC*, *DE* и *FG*) все время смещаются вправо и вниз к оси абсцисс; на этих кривых замечается одно новое явление; восходящая ветвь *DE* оказалась на большей своей части обратной, так как нисходящая ветвь *EF* совпадает с ней до точки *H*.

Кривые обогащения и обеднения кальцием и в этом случае не показывают резких отклонений от таких же кривых для других почв.

Так как ряд опытов показал, что ход изменения величины постоянной уравнения Стадника является характерным для глинистых пород и может служить индикатором степени их изменения, то сама собой возникла необходимость еще раз вернуться к этому вопросу и сравнить в данном отношении естественный аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м с полевой пахотной почвой Инты. Это сравнение было проведено таким образом, что обе породы для всех опытов были взяты в одном и том же коллоидном состоянии, или, говоря языком диаграмм, на одной и той же точке кривой обеднения барием.

Четыре одинаковые навески аргиллита и четыре одинаковые навески долинной старопашотной почвы с террасы р. Воркуты были введены в реакцию при обычных условиях с раствором хлористого бария; после наступления равновесия в каждом опыте было снято по 100 мл раствора для анализа и прибавлено 100 мл воды; через два дня в каждом опыте было снято по 100 мл раствора для анализа и прибавлено 100 мл воды; через два дня в каждом опыте снова отобрано по 100 мл раствора для анализа и прибавлено в первых опытах по 100 мл раствора хлористого кальция, во вторых опытах — по 75 мл раствора хлористого кальция и по 25 мл воды, в третьих — по 50 мл раствора хлористого кальция и по 50 мл воды и в четвертых по 25 мл раствора хлористого кальция и по 75 мл воды. Таким образом, для каждой из пород были созданы различные концентрации бария и кальция в растворе. Опыты с аргиллитом на этом были прекращены, опыты же со старопашотной почвой были продолжены еще одним добавлением раствора хлористого кальция, причем в каждом опыте после отнятия 100 мл раствора для анализа было прилито 50 мл раствора хлористого кальция и 50 мл воды. Такое

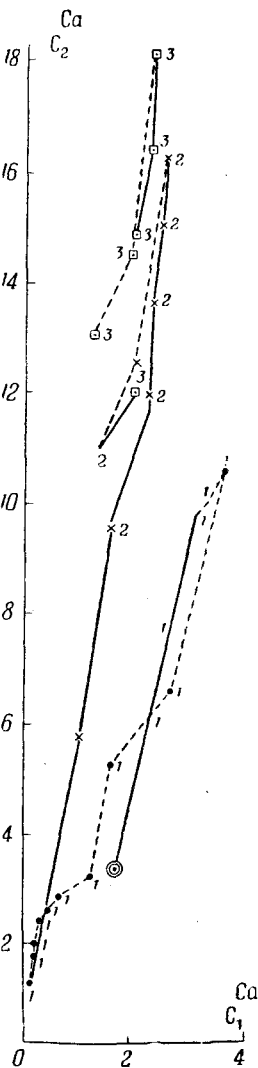


Рис. 30. Пахотная полевая почва Инты

Пахотная полевая почва Инты

№ опыта	Ca c ₁	Ba c ₁	Ca c ₂	Ba c ₂	Отдано в раствор м-экв.		c ₂ суммарное	K
					BaO	CaO		
1	1,87	6,98	0,00	11,14	-11,14	+9,36	11,14	—
2	1,04	3,43	0,00	11,43	-0,29	+0,53	11,43	—
3	1,73	2,23	3,30	8,84	+2,59	-3,30	12,14	2,07
4	2,21	1,53	5,89	6,79	+2,05	-2,59	12,68	1,67
5	2,63	1,14	7,62	4,93	+1,86	-1,73	12,55	1,49
6	2,93	0,79	8,89	3,81	+1,12	-1,27	12,70	1,59
7	3,14	0,59	9,87	2,86	+0,96	-0,98	12,72	1,54
8	3,39	0,44	10,08	2,11	+0,74	-0,21	12,19	1,61
9	3,69	0,35	10,72	1,45	+0,66	-0,64	12,17	1,43
10	2,66	1,59	6,68	5,91	-4,46	+4,04	12,59	1,48
11	1,61	2,61	5,25	8,76	-2,45	+1,43	13,61	0,98
12	1,23	3,23	3,14	10,26	-1,90	+2,11	13,40	1,24
13	0,69	3,75	2,78	11,10	-0,84	+0,36	13,88	0,73
14	0,43	4,04	2,35	11,79	-0,69	+0,43	14,14	0,53
15	0,31	4,21	1,89	12,35	-0,56	+0,46	14,24	0,48
16	0,24	4,27	1,46	13,05	-0,70	+0,43	14,51	0,50
17	0,19	4,27	1,14	13,88	-0,83	+0,32	15,02	0,54
18	1,03	2,96	5,80	9,78	-4,10	-4,66	15,58	0,59
19	1,61	2,05	9,64	6,89	+2,89	-3,84	16,53	0,56
20	2,26	1,49	11,69	4,59	+2,30	-2,05	16,28	0,59
21	2,24	1,03	13,71	3,18	+1,41	-2,02	16,89	0,50
22	2,37	0,74	15,03	2,03	+1,15	-1,32	17,06	0,43
23	2,44	0,56	16,31	1,12	+0,91	-1,28	17,43	0,30
24	1,97	2,06	12,56	5,29	-4,17	+3,75	17,85	0,40
25	1,31	3,25	10,95	7,25	-1,96	+1,61	18,20	0,27
26	1,96	2,02	12,00	5,26	+1,99	-1,05	17,26	0,42
27	1,93	1,37	14,82	3,48	+1,78	-2,82	18,30	0,33
28	2,16	0,98	16,43	2,00	+1,48	-1,16	18,43	0,27
29	2,24	0,72	18,18	0,84	+1,16	-1,75	19,02	0,14
30	1,86	2,22	14,50	4,59	-3,75	+3,68	19,09	0,27
31	1,21	3,44	13,07	6,03	-1,44	+1,43	19,10	0,16
NaCl	1,54	3,22	8,39	—	+7,50	+4,68	—	—

Среднее 1,54
Среднее 0,52

добавление реактива мало изменило концентрацию кальция в первом опыте и сильно повлияло на его концентрацию в четвертом опыте; второй и третий опыты заняли в этом отношении промежуточное положение; концентрация же бария в растворе во всех опытах претерпела существенные изменения. Результаты этих опытов приведены в табл. 105

Таблица 105

Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, гор. Ра с морской фауной

	Ca c ₁	Ba c ₁	Ca c ₂	Ba c ₂	Отдано в раствор м-экв.		c ₂ суммарное	K
					BaO	CaO		
I	0,44	7,27	?	9,70	-9,70	+2,21	—	—
	0,38	3,45	0,00	10,63	-0,93	+0,80	—	—
	1,71	2,42	4,14	7,12	+3,51	-4,14	11,26	1,21
II	0,43	7,29	?	9,59	-9,59	+2,18	—	—
	0,36	3,45	0,00	10,54	-0,95	+0,71	—	—
	1,48	2,19	2,27	8,21	+2,33	-2,27	10,48	2,42
III	0,45	7,27	?	8,68	-9,68	+2,25	—	—
	0,36	3,40	0,00	10,84	-1,16	+0,71	—	—
	1,04	2,02	1,55	9,23	+1,61	-1,55	10,78	3,07
IV	0,46	7,29	?	9,50	-9,59	+2,32	—	—
	0,41	3,41	0,00	10,80	-1,21	+0,86	—	—
	0,59	1,87	0,98	9,94	+0,86	-0,98	10,92	3,20

для аргиллита и в табл. 106 для старопашотной почвы с террасы р. Воркуты.

Числа табл. 105 показывают, что постоянная для аргиллита меняет свою величину закономерно и показывает определенный ход в сторону возрастания при переходе от больших концентраций кальция в растворе к меньшим; это доказывает, что процесс обмена катионами сопровождается рядом других реакций, суммарный результат которых в разных опытах выражается различно в зависимости от концентраций бария и кальция в растворе. В то же время необходимо отметить, что c_2 суммарное мало меняется и показывает неправильные колебания; эта величина, таким образом, может служить характеристикой прошлой истории глинистой породы, или, говоря иначе, ее коллоидно-химического состояния.

Таблица 106

Почва долинная старопашотная. Воркута

	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	Отдано в раствор м-экв.		c_2 суммарное	K
					BaO	CaO		
I	1,37	7,12	?	10,43	-10,43	+6,85	—	—
	0,84	3,53	0,00	10,60	- 0,17	+0,75	—	—
	3,12	2,59	5,16	6,46	+ 4,14	-5,16	11,62	1,51
	3,10	1,61	6,80	4,87	+ 1,59	-1,64	11,67	1,40
II	1,58	6,92	?	11,47	-11,47	+7,89	—	—
	0,73	3,54	0,00	11,03	+ 0,44	-0,30	—	—
	2,31	2,44	4,27	7,68	+ 3,35	-4,27	11,95	1,70
	2,58	1,56	6,47	5,96	+ 1,72	-2,20	12,43	1,53
III	1,28	7,13	?	10,41	-10,41	+6,43	—	—
	0,77	3,49	0,00	10,75	- 0,34	+0,64	—	—
	1,66	2,22	2,98	8,36	+ 2,39	-2,98	11,34	2,10
	2,41	1,51	4,43	6,36	+ 2,00	-1,45	10,79	2,30
IV	1,36	7,16	?	10,27	-10,27	+6,78	—	—
	0,82	3,52	0,00	10,57	- 0,30	+0,71	—	—
	0,91	2,06	2,16	9,06	+ 1,51	-2,16	11,22	1,85
	1,69	1,55	5,36	6,49	+ 2,57	-3,20	11,85	1,32

Среднее для K = 1,71

Данные табл. 106 носят иной характер; для почвы постоянная K выдерживает, хотя и недостаточно удовлетворительно, свою величину, показывая неправильные колебания около средней величины 1,71; это дает основательное доказательство правильности сделанного выше вывода, что прогревание устраняет способность глинистой породы к отмеченным выше побочным реакциям, не влияя в то же время заметным образом на характер главной реакции — обмен катионами между породой и раствором.

В опытах с пахотной почвой террасы р. Воркуты c_2 суммарное мало меняется, показывая лишь небольшие и притом неправильные колебания около средней величины 11,61; это — новое подтверждение сделанного выше вывода о значении величины c_2 суммарное.

В итоге сравнительного изучения естественного и нагретого аргиллитов и трех различных почв достаточно ясно вырисовываются как процессы почвообразования, так и главные отличительные черты самих почв; это последнее обстоятельство дает возможность поставить на разрешение во-

прос, были ли почвы угольных пластов почвами в агрономическом смысле. В качестве первого примера были взяты почвы IV пласта Воркутского каменноугольного месторождения из шахт 8 и I Капитальной.

Почва IV пласта из шахты I Капитальной дала при исследовании результаты, собранные в табл. 107 и представленные на диаграммах 31 и 32. Из чисел таблицы и особенно из хода кривых обогащения и обеднения породы барием ясно видно, что эта глинистая порода показывает большое сходство с почвами и занимает промежуточное положение между старопашотной почвой с террасы р. Воркуты и полевой почвой Инты. У почвы IV пласта шахты Капитальной кривые обогащения и обеднения барием не обнаруживают гистерезиса, но вполне закономерно смещаются вправо и вниз к оси абсцисс, показывая тем, что

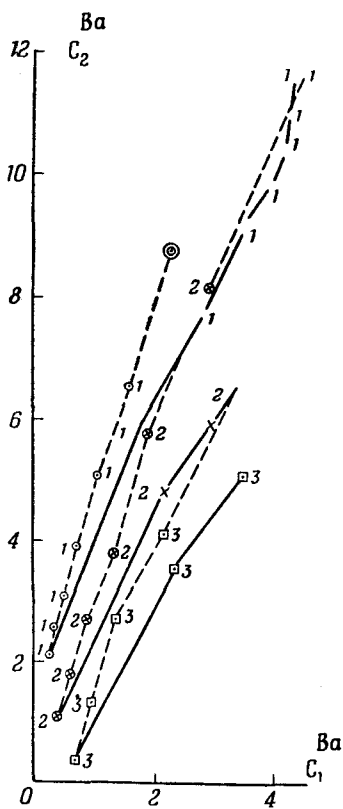


Рис. 31. Почва IV пласта шахты I Капитальная

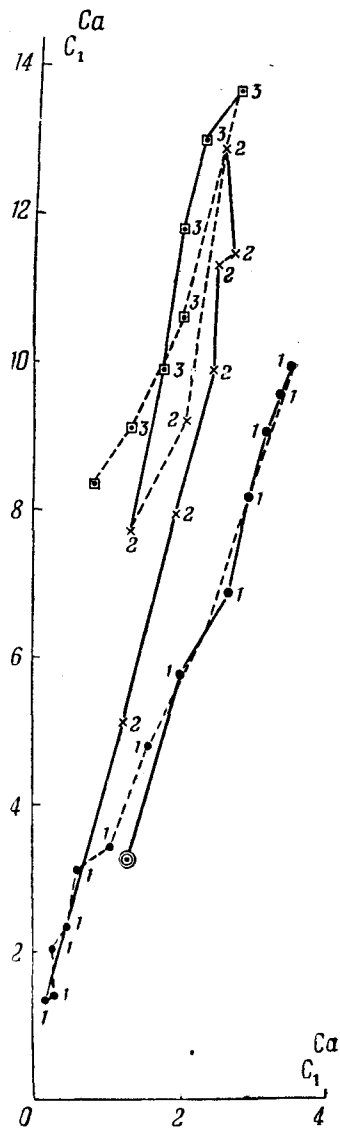


Рис. 32. Почва IV пласта шахты I Капитальная

обменная способность породы падает по мере повторения пермутирования; в этом отношении почва IV пласта шахты Капитальной резко отличается от естественных аргиллитов из угленосной толщи Воркутского каменноугольного месторождения; мы имеем основание заключить, что почва IV пласта поля шахты I Капитальной в свое время была почвой в агрономическом смысле, долго соприкасалась с воздухом и подвергалась

прогреванию солнечными лучами; последнее имело место еще до заселения ее растительностью и вызывало значительные изменения ее химических свойств; развивавшаяся затем на этой почве растительность доставила исходный материал для угля IV пласта.

Таблица 107

Почва IV пласта шахты I Капитальная в естественном состоянии;
 $E_{Na} : E_{Ca} = 4,65$

№ опыта	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	Отдано в раствор м-экв.		Ca суммарное	K
					BaO	CaO		
1	0,40	6,95	0,00	11,31	-11,31	+2,00	11,31	—
2	0,21	3,44	0,00	11,46	-0,15	0,00	11,46	—
3	1,27	2,26	3,25	8,78	+2,68	-3,25	12,03	1,52
4	2,00	1,59	5,77	6,48	+2,30	-2,52	12,25	1,41
5	2,64	1,07	6,89	5,07	+1,41	-1,12	11,56	1,81
6	2,93	0,77	8,19	3,88	+1,19	-1,30	12,07	1,81
7	3,13	0,54	9,06	3,13	+0,75	-0,87	12,19	2,02
8	3,34	0,38	9,58	2,56	+0,57	-0,52	12,14	2,34
9	3,49	0,28	9,85	2,11	+0,45	-0,27	11,96	2,67
10	2,41	1,71	6,49	5,78	-3,67	+3,36	12,27	1,26
11	1,54	2,78	4,81	7,66	-1,88	+1,68	12,47	0,88
12	1,05	3,42	3,42	9,05	-1,39	+1,39	12,47	0,81
13	0,59	3,88	3,10	9,71	-0,66	+0,32	12,81	0,48
14	0,45	4,13	2,35	10,26	-0,55	+0,75	12,61	0,47
15	0,29	4,25	2,03	10,86	-0,60	+0,32	12,89	0,36
16	0,28	4,31	1,39	11,43	-0,57	+0,64	12,82	0,53
17	0,16	4,44	1,34	11,53	-0,10	+0,05	12,87	0,31
18	1,19	2,90	5,13	8,12	+3,41	-3,79	13,25	0,88
19	1,90	1,93	7,95	5,70	+2,42	-2,82	13,65	0,71
20	2,42	1,36	9,93	3,75	+1,95	-1,98	13,68	0,67
21	2,45	0,89	11,30	2,69	+1,06	-1,37	13,99	0,65
22	2,71	0,64	11,46	1,71	+0,98	-0,16	12,85	0,65
23	2,57	0,45	12,94	1,08	+0,63	-1,48	12,94	0,48
24	2,03	2,11	9,23	4,69	-3,61	+3,71	13,92	0,49
25	1,31	3,33	7,73	6,37	-1,68	+1,50	14,10	0,35
26	1,74	2,12	9,91	4,09	+2,28	-2,18	14,00	0,34
27	2,00	1,36	11,82	2,74	+1,35	-1,91	14,56	0,34
28	2,27	0,96	13,03	1,33	+1,41	-1,21	14,36	0,24
29	2,78	0,69	13,71	0,31	+1,02	-0,68	14,02	0,09
30	2,01	2,31	10,60	3,51	-3,20	+3,11	14,11	0,29
31	1,30	3,46	9,13	5,07	-1,56	+1,47	14,20	0,21
32	0,80	4,19	8,38	5,82	-0,75	+0,75	14,20	0,13
NaCl	0,87	3,62	6,02	—	+7,66	+2,36		

Хотя в этой монографии уже было приведено достаточно весьма убедительных доказательств, что вся угленосная толща Воркутского месторождения никогда не нагревалась даже до 100°, надо все-таки ожидать со стороны геологов и особенно углепетрографов возражений, что приведенные выше свойства почвы IV пласта поля шахты Капитальной объясняются имевшим место в прошлом нагреванием ее вследствие опускания на большую глубину; это делало необходимым изучение влияния нагревания на свойства этой почвы с целью устранения таких возражений экспериментальным путем. В самом деле, если бы эта почва нагревалась хотя бы до 150° (а тем более до 300°) в течение продолжительного времени, то короткое нагревание ее до 125° не изменило бы ее химических свойств. Измельченная почва нагревалась без доступа воздуха до 105° в течение 60 дней и затем подвергалась исследованию, результаты которого даны в табл. 108 и представлены на диаграммах 33 и 34.

Числа таблицы показывают, что значение постоянной K уравнения Стадника после нагревания заметно изменилось, а из сравнения диа-

Почва IV пласта шахты Капитальная; нагревалась 60 дней при 105°;
 $E Na : E Ca = 3,35$

№ опыта	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	Отдано в раствор м-экв.		c_2 суммарное	K
					BaO	CaO		
1	0,47	8,39	—	10,27	-10,27	+2,36	10,27	—
2	0,30	4,08	0,00	10,86	-0,59	+0,32	10,86	—
3	1,03	2,61	3,14	8,00	+2,86	-3,14	11,14	1,00
4	1,61	1,71	5,23	5,96	+2,04	-2,09	11,19	1,05
5	2,00	1,12	6,54	4,60	+1,36	-1,61	11,44	1,20
6	2,16	0,84	8,59	2,97	+1,63	-1,75	11,56	0,89
7	2,39	0,59	9,61	2,14	+0,83	-1,02	11,75	0,90
8	2,54	0,43	10,45	1,46	+0,68	-0,84	11,91	0,82
9	2,73	0,31	10,79	1,01	+0,45	-0,34	11,80	0,83
10	2,81	0,24	11,17	0,59	+0,42	-0,38	11,76	0,63
11	2,12	2,01	7,60	4,20	-3,61	+3,57	11,80	0,58
12	1,52	3,13	5,31	6,62	-2,42	+2,29	11,93	0,60
13	1,01	3,94	4,10	7,79	-1,17	+1,21	11,89	0,49
14	0,67	4,43	3,39	8,56	-1,77	+0,71	11,95	0,38
15	0,36	4,63	3,29	9,53	-0,97	+0,11	12,82	0,23
16	1,11	2,87	6,24	6,77	+2,76	-2,95	13,01	0,42
17	1,68	1,84	8,26	4,75	+2,02	-2,02	13,01	0,52
18	2,03	1,25	9,94	3,09	+1,66	-1,68	13,03	0,50
19	2,23	0,86	11,49	1,92	+1,17	-1,55	13,41	0,43
20	2,41	0,65	12,61	0,84	+1,08	-1,12	13,45	0,25
21	1,85	2,29	9,50	4,09	-3,25	+3,11	13,59	0,34
22	1,31	3,39	7,54	5,92	-1,83	+1,96	13,46	0,30
23	0,80	4,13	6,83	6,80	-0,88	+0,71	13,63	0,19
24	0,49	4,50	6,40	7,67	-0,87	+0,43	14,07	0,12
25	0,33	4,86	5,97	7,67	-0,000	+0,43	13,64	0,09
26	1,04	2,95	9,20	5,66	+2,01	-3,23	14,86	0,22
27	1,63	1,89	11,22	3,78	+1,88	-2,02	15,00	0,29
28	1,91	1,29	13,38	1,92	+1,86	-2,16	15,30	0,21
29	2,24	0,91	14,58	0,63	+1,29	-1,20	15,21	0,11
30	1,53	2,59	12,54	2,99	-2,36	+2,04	15,53	0,13
31	1,09	3,56	10,90	4,77	-1,78	+1,64	15,67	0,13
32	0,67	4,23	10,29	5,56	-0,79	+0,61	15,85	0,08
33	Потерян	4,63	Потерян	6,04	-0,48	Потерян	—	—
34	—	2,88	—	3,23	+2,81	—	—	—
35	—	1,82	—	1,99	+1,24	—	—	—
36	—	1,29	—	0,07	+1,92	—	—	—
37	—	0,88	—	0,00	+0,13	—	—	—
38	—	2,52	—	2,66	-2,66	—	—	—
39	—	3,56	—	4,22	-1,56	—	—	—

грамм видно, что нагревание вызвало появление у почвы расхождения кривых обогащения и обеднения барием; в то время как у естественной почвы первая кривая обогащения (сплошная линия через точки с цифрой 1) образует едва заметную петлю со второй кривой обеднения (пунктирная линия через точки с крестами в кружках и цифрой 2), у нагретой почвы те же кривые (сплошная и пунктирная линии через точки с крестами) показывают большое расхождение; это говорит о том, что короткое нагревание до 105° вызвало заметное понижение способности почвы поглощать барий-ион; об этом говорят и соответствующие числа таблицы; о том же свидетельствуют и величины для постоянных уравнения Стадникава. Следовательно, почва IV пласта шахты Капитальной никогда не нагревалась до 105°, а потому ее своеобразное поведение при пермутировании можно объяснить только тем, что она долго находилась на воздухе и обогревалась солнцем.

Иначе ведет себя при пермутировании почва IV пласта шахты 8, находящейся в трех километрах к северу от шахты Капитальной; соответствующие числа приведены в табл. 109 и представлены на диаграммах 35 и 36. Числа этой таблицы показывают, что у рассматриваемого аргиллита

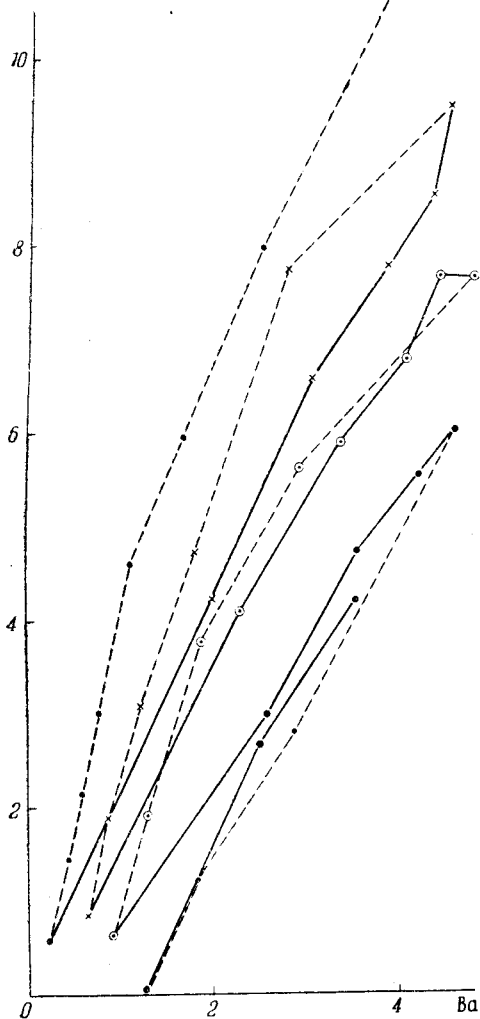


Рис. 33. Почва IV пласта шахты I, нагретая при 105°

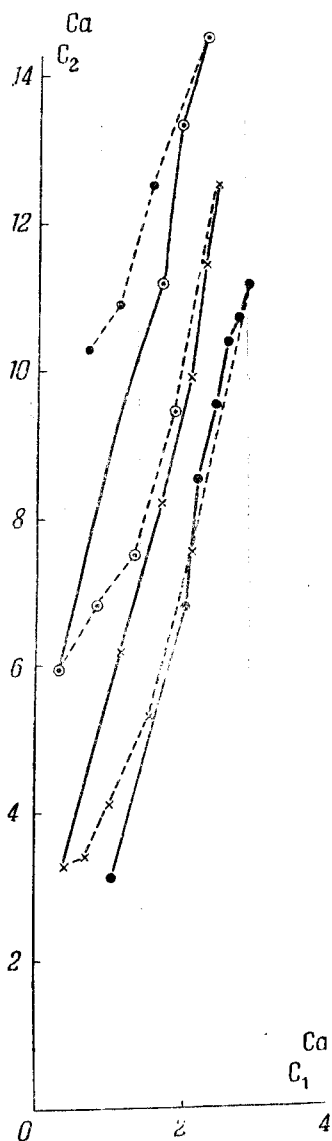


Рис. 34. Почва IV пласта шахты I, нагретая при 105°

реакционная способность выражена более ярко, чем у почвы IV пласта шахты Капитальной: c_2 суммарное растет непрерывно и более быстро, а постоянная K имеет меньшие значения. Разница в поведении этих двух почв выступает более ярко при сравнении соответствующих диаграмм. Кривые обеднения и обогащения барьером почвы шахты 8 показывают вполне заметное, стоящее вне всяких сомнений расхождение на всем протяжении между крайними точками, т. е. для этой почвы наблюдается явление гистерезиса. Из начальной точки A процесс обедне-

Почва IV пласта шахты 8; $E Na : E Ca = 5,7$

№ опыта	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,31	5,31	?	10,61	10,61	-10,61	+1,57	—
2	0,83	3,00	2,18	8,91	11,09	+11,70	-2,18	1,13
3	1,07	1,81	4,43	7,37	11,80	+1,54	-2,25	0,98
4	1,24	1,24	6,43	5,67	12,10	+1,70	-2,00	0,88
5	1,46	0,85	7,79	4,54	12,33	+1,13	-1,36	1,00
6	1,51	0,64	9,40	3,26	12,66	+1,28	-1,61	0,82
7	1,70	0,49	10,22	2,44	12,66	+0,82	-0,82	0,83
8	1,76	0,38	11,22	1,77	12,99	+0,67	-1,00	0,74
9	1,91	0,31	11,58	1,19	12,77	+0,58	-0,36	0,63
10	1,93	0,24	12,27	0,77	13,04	+0,42	-0,69	0,50
11	1,57	1,26	9,23	4,37	13,60	-3,60	+3,04	0,59
12	1,20	2,05	7,16	6,57	13,73	-2,20	+2,07	0,54
13	0,74	2,61	6,45	7,92	14,37	-1,35	+0,71	0,34
14	0,53	3,02	5,66	8,66	14,32	-0,74	+0,79	0,27
15	0,34	2,24	5,37	9,29	14,66	-0,63	+0,29	0,18
16	0,29	3,37	4,80	9,81	14,61	-0,52	+0,57	0,17
17	0,80	2,08	7,05	7,87	14,92	+1,94	-2,25	0,42
18	1,11	1,44	9,02	5,87	14,89	+2,00	-1,97	0,50
19	1,34	1,01	10,63	4,43	15,06	+1,44	-1,61	0,55
20	1,44	0,79	12,31	2,98	15,29	+1,45	-1,68	0,44
21	1,64	0,59	13,24	2,04	15,28	+0,94	-0,93	0,43
22	1,73	0,46	14,24	1,19	15,43	+0,85	-1,00	0,32
23	1,54	1,44	10,88	4,44	15,32	-3,25	+3,36	0,43
24	1,07	2,20	9,38	6,34	15,72	-1,90	+1,50	0,33
25	0,79	2,73	8,09	7,47	15,56	-1,13	+1,29	0,26
26	0,56	3,05	7,27	8,32	15,59	-0,85	+0,82	0,21
27	0,37	3,30	6,80	8,73	15,53	-0,41	+0,47	0,15
28	0,24	3,43	6,52	9,15	15,67	-0,42	-0,28	0,10
29	0,73	2,14	9,02	7,03	16,05	+2,12	-2,50	0,27
30	1,07	1,45	11,02	5,13	16,15	+1,90	-2,00	0,34
31	1,26	1,04	12,98	3,55	15,53	+1,58	-1,96	0,33
32	1,11	3,74	10,58	6,04	16,62	-2,49	+2,40	0,17
33	0,64	5,40	19,15	6,95	17,10	-0,91	+0,43	0,07
34	0,41	6,33	9,69	7,38	17,07	-0,43	+0,46	0,05
35	0,23	3,05	9,70	7,97	17,67	-0,59	+0,10	—
36	—	1,49	—	8,15	—	-0,18	—	—
37	—	0,72	—	8,27	—	-0,12	—	—
38	—	0,36	—	8,27	—	0,000	—	—
39	0,57	1,03	13,36	4,01	17,37	+4,26	-3,66	0,17
40	1,14	0,88	15,59	3,26	18,75	+0,75	-2,23	0,27

ния барием проходит по пунктирной линии до точки *B*, откуда начинается новое обогащение, ход которого представлен сплошной линией *BD*, проходящей через простые точки. Из точки *D* второе обеднение барием проходит по пунктирной линии через точки в кружках в точку *K*; новая кривая обеднения барием сместилась несколько вправо. Также сместилась вправо и новая кривая обогащения барием *EF* (сплошная линия, проходящая через точки в кружках). Из точки *F* обеднение барием было доведено лишь до точки *G* (пунктирная линия, проходящая через точки с крестами), после чего было начато обогащение аргиллита барием с помощью более концентрированных растворов хлористого бария: поглощительная способность аргиллита сразу понизилась, и процесс обогащения протекал по кривой *GH* (сплошная линия, проходящая через точки с крестами), сильно сдвинутой вправо и книзу. Между тем до действия крепких растворов хлористого бария кривые обеднения и обогащения едва заметно сдвигались вправо: это обстоятельство также показывает, что почва IV пласта

шахты 8 мало подвергалась проветриванию. При разбавлении растворов водой имело место поглощение барий-иона аргиллитом согласно кривой *HJ*. Из точки *J*, когда к раствору над аргиллитом начали прибавлять раствор хлористого кальция, процесс обеднения барием по пунктирной линии пришел в точку *K*, лежащую на последней кривой обеднения барием, полученной до обработки крепкими растворами; это показывает, что действительно сорбция бария и отдача его в раствор сопровождаются явлением гистерезиса; последний выражен, однако, гораздо слабее, чем у аргиллита из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, результаты исследования которого приведены в главе IX. Это говорит за то, что почва IV пласта

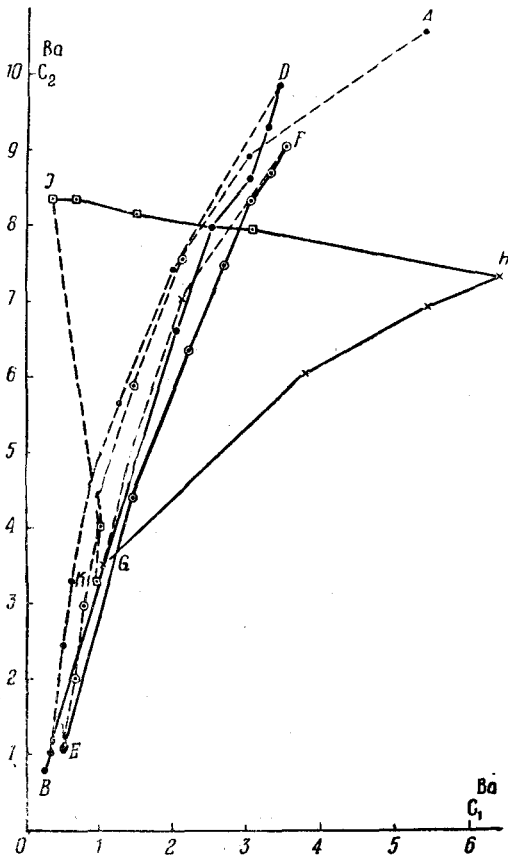


Рис. 35. Почва IV пласта шахты 8

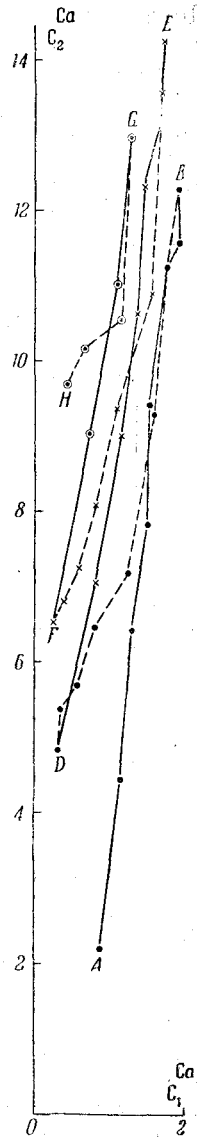


Рис. 36. Почва IV пласта шахты 8

шахты 8 была некоторое время в соприкосновении с воздухом; за это же говорит и сдвиг кривых обогащения и обеднения барием при каждом новом пермутировании, однако пребывание на воздухе почвы IV пласта шахты 8 продолжалось недолго вследствие погружения ее под воду.

Таким образом, условия накопления растительного материала, превратившегося впоследствии в уголь IV пласта, и его изменения в первой стадии были различны для полей шахты 8 и Капитальной.

Это различие условий накопления и превращений растительного материала не могло не отразиться на свойствах углей IV пласта в шахтах 8 и Капитальной, а потому эти свойства должны находиться в известном соотношении со свойствами почв и гармонировать со сделанным выводом. Действительно, средние цифры из многих анализов углей IV пласта из указанных шахт говорят о заметной разнице в их свойствах.

Для углей шахты 8 получены следующие цифры: С-85,7—86,4; Н-5,1—5,3; усадка (х) = 1—11 и пластический слой (у) = 23—28; для углей же шахты Капитальной найдено: С-85,12—86,0; Н-5,0—5,20; усадка = 9—15; пластический слой = 15—23. Содержание углерода в горючей массе говорит о том, что растительный материал, давший начало IV пласту шахты Капитальной, значительно дольше находился в соприкосновении с воздухом, чем материнское вещество угля того же пласта шахты 8; но особенно ясно говорят о том же числа для пластометрических параметров; значительно ббльшая усадка и меньшая толщина пластического слоя угля шахты Капитальной не оставляют сомнений в правильности сделанного

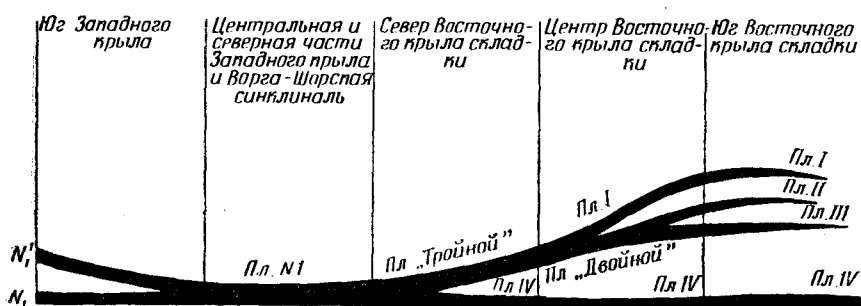


Рис. 37

вывода об условиях накопления здесь растительного материала. Отсюда уже появляется возможность делать заключение о рельефе местности, на которой происходило накопление растительного материала в пермское время; в данном случае можно сказать, что поле шахты Капитальной находилось несколько выше, чем поле шахты 8; первое поле находилось на бугре, а второе — в низине; при трансгрессии поле шахты Капитальной было позже покрыто водой, чем поле шахты 8; при регрессии первое поле раньше вышло из-под воды, чем второе.

Возможность решать такие вопросы имеет большое значение для изучения прошлого нашей планеты, а потому представлялось интересным более подробно изучить связь свойств углей с химическим характером подстилающих и перекрывающих их глинистых пород, а также привести эти наблюдения в согласие с геологическими данными об условиях образования Воркутского каменноугольного месторождения. Только после такого более детального исследования можно было бы признать рассматриваемый метод химического исследования глинистых осадочных пород пригодным для решения вопросов о рельефе местности в области геосинклинали, где происходило накопление растительного материала, послужившего материнским веществом каменных углей. Здесь в первую очередь необходимо рассмотреть явление расклинивания пластов Мощного (Западный участок), Тройного (поле шахты 7) и Двойного (поле шахты 8).

Расклинивание (рис. 37) указанных пластов говорит достаточно ясно, что при трансгрессиях моря и при заливании пресной водой далеко не всегда покрывалась водой вся поверхность Воркутского месторождения. Приблизительно в центральной части его (поле шахты 8) рабочий пласт

Двойной содержит лишь небольшой минеральный пропласток; от вышележащего I и нижележащего IV пластов он отделен достаточно мощными слоями минеральных пород. К северу от шахты 8 (5—7 км) порода, отделявшая Двойной пласт от I, выклинивается, а эти пласты сливаются в один — Тройной (поле шахты 7). К югу от шахты 8 Двойной пласт расклинивается на два — II и III пласты шахты I — Капитальной. На Западном крыле месторождения поверхность болота гораздо дольше оставалась непокрытой водой, и накопление растительного материала продолжалось там без перерыва, в то время как в районе шахты Капитальной имели место три трансгрессии; встреченный на Западном участке пласт угля, обозначенный при разведке N_1 , оказался после изучения буровых разрезов через угленосную толщу сложным, состоящим из пластов I, Двойного и IV центрального района (поле шахты 8). Не подлежит сомнению, что в то время как в области поля шахты 7 шло накопление растительного материала, образовавшего впоследствии пласт Тройной, в области поля шахты 8 это накопление было прервано на продолжительное время вследствие погружения болота под уровень воды; за этот промежуток времени отложился значительный слой минеральной породы, разделяющей теперь пласты I и Двойной. Затем вода отступила в данном месте, и началось новое накопление растительного материала для I пласта. К этому вопросу мы вернемся еще раз несколько ниже.

К югу от шахты 8 в поле шахты I Капитальной поверхность пермского болота за этот же промежуток времени два раза погружалась под воду: первый раз после накопления растительного материала, превратившегося в угольный пласт III, отвечающий нижней пачке Двойного пласта шахты 8, и второй раз после накопления материнского вещества II пласта, отвечающего верхней пачке Двойного пласта шахты 8. В первом случае трансгрессия водного потока остановилась где-то между шахтами 8 и Капитальной, а во втором случае водный поток прошел дальше к северу, захватил поле шахты 8, но не дошел до поля шахты 40.

С этими фактами как будто бы расходятся выводы, сделанные из результатов, полученных при исследовании почв IV пласта из шахт 8 и Капитальной. Для выяснения этого вопроса необходимо изучить поведение при пермутировании почв и кровель нескольких угольных пластов из разных районов Воркутского месторождения. Результаты исследования почвы Мощного пласта (пласт N_1), из шахты 18 приведены в табл. 10 и представлены на диаграмме 38, где даны только кривые обогащения и обеднения породы барием, так как соответствующие кривые для кальция ничего характерного не представляют, как это наблюдается и в других случаях. Сравнение собранных в таблицах чисел для IV пласта шахты 8 и Мощного шахты 18 показывает, что обе породы ведут себя одинаково; почва Мощного пласта показывает лишь несколько меньшую способность поглощать барий, в связи с чем постоянная K для нее имеет несколько меньшее значение, чем та же величина для почвы IV пласта шахты 8. К такому же заключению приводит и сравнение кривых обеднения и обогащения барием для обеих этих пород. Следовательно, почвы обоих пластов имели одну и ту же историю; они сохранили способность реагировать с барием по закону гистерезиса, так как мало соприкасались с воздухом вследствие раннего погружения под уровень воды; можно в то же время думать, что почва Мощного пласта несколько раньше была покрыта водой, так как расхождение кривых обогащения и обеднения барием у нее заметно больше.

Необходимо было, однако, найти доказательство, что свойства почвы Мощного пласта являются результатом условий ее отложения, а не происхождения (источника кластического материала) и условий переноса. Это доказательство могло дать сравнение свойств почвы и кровли Мощ-

Почва пласта Мощный шахты 18, Западный участок; $E Na : E Ca = 3,83$

№ опыта	Са c_1	Ва c_1	Са c_2	Ва c_2	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-э.в.		К
						ВаО	СаО	
1	0,44	5,29	—	10,69	—	-10,69	+2,21	—
2	0,74	2,98	2,93	9,03	11,96	+ 1,66	-2,93	0,76
3	1,04	1,79	5,11	7,52	12,63	+ 1,51	-2,18	0,85
4	1,28	1,24	6,82	6,03	12,85	+ 1,49	-1,71	0,91
5	1,39	0,86	8,64	4,02	12,66	+ 2,01	-1,82	0,75
6	1,53	0,63	10,00	3,03	13,03	+ 0,99	-1,36	0,77
7	1,73	0,47	10,71	2,26	12,97	+ 0,77	-0,71	0,77
8	1,83	0,38	11,42	1,52	12,94	+ 0,74	-0,71	0,64
9	1,89	0,29	12,10	1,04	13,14	+ 0,48	-0,68	0,56
10	1,57	1,34	8,96	4,37	13,33	- 3,33	+3,14	0,57
11	1,07	2,12	7,53	6,38	13,91	- 2,01	+1,43	0,42
12	0,73	2,66	6,56	7,63	14,19	- 1,25	+0,97	0,32
13	0,50	3,02	5,87	8,50	14,37	- 0,87	+0,69	0,23
14	0,30	3,23	5,62	9,19	14,81	- 0,69	+0,25	0,15
15	0,24	3,37	5,16	9,63	14,84	- 0,49	+0,46	0,13
16	0,74	2,14	7,59	7,41	15,00	+ 2,27	-2,43	0,35
17	1,10	1,44	9,49	5,59	15,08	+ 1,82	-1,90	0,45
18	1,34	1,02	11,06	4,06	15,12	+ 1,53	-1,57	0,49
19	1,44	0,79	12,74	2,65	15,39	+ 1,41	-1,68	0,38
20	1,64	0,59	13,67	1,72	15,39	+ 0,93	-0,93	0,36
21	1,74	0,48	14,60	0,79	15,39	+ 0,93	-0,93	0,19
22	1,56	1,44	11,17	4,08	15,25	- 3,29	+3,43	0,39
23	1,17	2,17	9,21	6,11	15,32	- 2,03	+1,96	0,36
24	0,64	2,79	8,92	7,89	16,81	- 0,78	+0,29	0,20
25	0,49	3,10	8,10	8,67	16,77	- 0,78	+0,82	0,17
26	0,34	3,30	7,60	9,19	16,79	- 0,52	+0,50	0,12
27	0,23	3,44	7,32	9,56	16,88	- 0,37	+0,28	0,09
28	0,63	2,17	10,28	7,42	17,70	+ 2,14	-2,96	0,21
29	0,97	1,49	12,53	5,40	19,93	+ 2,02	-2,25	0,28
30	1,21	1,10	14,46	3,62	18,08	+ 1,78	-1,93	0,28

ного пласта, так как их происхождение и условие переноса были одинаковы, условия же отложения кровли существенно отличались от таковых почвы; накопление растительного материала для угля Мощного пласта было прервано нахлынувшим водным потоком; образовавшийся водный бассейн был глубок и существовал очень долго, о чем говорят большая мощность кровли (около 30 м) и ее однородность (см. результаты исследования этой кровли через каждый метр).

Результаты исследования этой кровли даны в табл. 111 и представлены на диаграмме 39. Легко видеть, что аргиллит кровли Мощного пласта шахты 18 по своим свойствам резко отличается от его почвы: кривые обогащения и обеднения барием сильно расходятся на всем своем протяжении; поглощательная способность по отношению к бариям значительно выше, о чем говорят величины K ; кроме того, аргиллит кровли показывает своеобразную способность прекращать поглощение бария (точка D), несмотря на возрастание концентрации хлористого бария в растворе, вследствие чего кривая обогащения барием переходит в прямую, параллельную оси абсцисс (отрезок DE); при разбавлении раствора водой аргиллит начинает поглощать барий, и кривая обогащения переходит в прямую (отрезок EF), наклоненную к оси абсцисс; процесс вторичного обеднения барием под влиянием растущей концентрации кальция в растворе выражается кривой FG , т. е. аргиллит возвращается на первую кривую обеднения, несмотря на сильный сдвиг вверх и влево (точка F) под влиянием разбавления раствора водой.

Таким образом, сравнение результатов исследования почвы и кровли Мощного пласта приводит к выводу, что условия отложения глинистой породы оказывают существенное влияние на ее свойства. Дальнейшее доказательство этого дают результаты исследования почвы и кровли IV пласта шахты 7. Числа, полученные для почвы этого пласта, приведены в табл. 112 и представлены на диаграмме 40. Эта почва при поочередном пермутировании хлористым барием и хлористым кальцием ведет себя

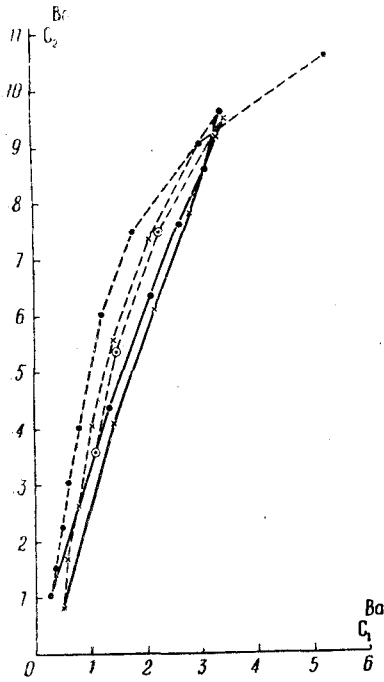


Рис. 38. Почва пласта Мощный шахты 18

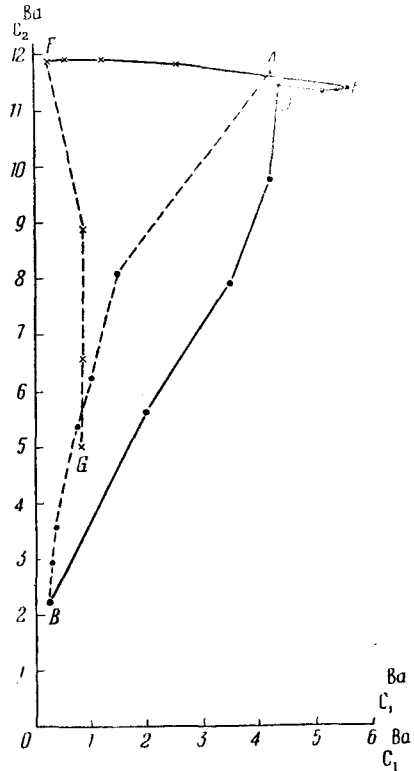


Рис. 39

аналогично почвам IV пласта из шахты 8 и Мощного пласта из шахты 18, однако расхождение кривых обогащения и обеднения барием у нее выражено менее ярко, сдвиг же этих кривых вправо при повторении пермутирования более заметен; все это говорит о том, что почва IV пласта шахты 7 погрузилась под уровень воды позже, чем это произошло с почвами пласта IV шахты 8 и Мощного шахты 18.

Результаты исследования кровли IV пласта шахты 7 собраны в табл. 113 и представлены на диаграмме 41. Числа табл. 113 показывают, что аргиллит кровли сохранил почти одну только способность к реакциям обмена катионами, в связи с чем постоянная уравнения обмена Стадникова сохраняет свою величину, показывая небольшие и неправильные колебания около средней величины (1,01) в первых двенадцати опытах (2—13). Кривые обеднения и обогащения барием показывают едва заметное расхождение в первом туре опытов, а затем обнаруживают резкий сдвиг вправо и книзу. Это говорит о том, что аргиллит кровли IV пласта шахты 7 приобрел свойства агрономической почвы или, говоря иначе, подвергался продолжительному действию солнечных лучей; следовательно, мы можем сказать, что рассматриваемая кровля отложилась в мелко-

Таблица 111

Кровля пласта Мощный шахты 18, Западный район; $E Na : E Ca = 0,40$

№ опыта	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	Отдано в раствор м-экв.		c_2 суммарное	K
					BaO	CaO		
1	1,49	9,20	—	10,46	-10,46	+7,45	—	—
2	0,82	4,30	—	11,66	-1,20	+0,36	—	—
3	1,41	2,60	2,55	9,56	+2,10	-2,55	12,11	2,03
4	1,87	1,50	4,25	8,16	+1,40	-1,70	12,41	2,39
5	2,01	1,10	6,45	6,36	+1,80	-2,20	12,81	1,80
6	2,38	0,77	7,13	5,38	+0,98	-0,68	12,51	2,34
7	2,40	0,59	8,43	4,35	+1,03	-1,30	12,78	2,10
8	2,50	0,45	9,43	3,59	+0,76	-1,00	13,02	2,11
9	2,50	0,34	10,07	2,98	+0,61	-0,64	13,05	2,18
10	2,80	0,29	10,07	2,38	+0,60	0,00	12,45	2,31
11	2,00	2,2	7,27	5,68	-3,30	+2,80	12,95	0,71
12	1,75	3,52	3,44	7,91	-2,23	+3,83	11,35	1,05
13	1,00	4,19	3,16	9,81	-1,90	+0,28	12,97	0,73
14	0,70	4,50	2,26	11,51	-1,70	+0,90	13,77	0,79
15	0,48	5,12	1,64	11,45	+0,06	+0,62	13,09	0,65
16	—	5,38	—	11,45	0,00	—	—	—
17	—	5,52	—	11,37	+0,08	—	—	—
18	—	2,60	—	11,78	-0,41	—	—	—
19	—	1,30	—	11,78	0,00	—	—	—
20	—	0,66	—	11,78	0,00	—	—	—
21	—	0,33	—	11,89	0,00	—	—	—
22	0,54	0,93	5,40	8,92	+2,97	-3,80	14,32	0,95
23	1,10	0,93	7,77	6,60	+2,32	-2,37	14,37	0,92
24	1,56	0,78	9,25	5,00	+1,60	-1,48	14,25	1,08

Таблица 112

Почва IV пласта шахты 7; $E Na : E Ca = 1,12$

№ опыта	Ca c_1	Ba c_1	Ca c_2	Ba c_2	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,82	5,46	—	9,85	—	-9,85	+4,64	—
2	1,33	3,08	2,20	8,08	10,28	+1,77	-2,20	1,59
3	1,70	1,82	3,54	6,64	10,18	+1,44	-1,34	1,74
4	1,86	1,17	5,02	5,35	10,37	+1,29	-1,48	1,69
5	1,99	0,83	6,25	4,12	10,37	+1,23	-1,23	1,58
6	1,99	0,62	7,80	3,10	10,90	+1,02	-1,55	1,27
7	1,66	0,74	11,00	0,94	11,94	+2,16	-3,20	0,19
8	2,30	0,37	10,17	0,94	11,11	0,00	+0,83	0,58
9	1,77	1,37	7,06	4,29	11,35	-3,35	+3,11	0,78
10	1,32	2,10	4,88	6,53	11,41	-2,24	+2,18	0,82
11	0,84	2,67	3,95	7,70	11,65	-1,17	+0,93	6,61
12	0,66	2,96	2,77	8,85	11,62	-1,15	+1,18	0,71
13	0,41	3,23	2,34	9,38	11,72	+0,53	+0,43	0,51
14	1,04	2,09	4,68	7,02	11,70	+2,36	-2,34	0,75
15	1,34	1,49	7,09	4,80	11,89	+2,22	-2,41	0,62
16	1,66	1,06	8,64	3,22	11,86	+1,58	-1,55	0,59
17	1,97	0,78	9,46	1,98	11,44	+1,24	-0,82	0,53
18	1,98	0,59	10,98	0,95	11,93	+1,03	-1,52	0,29
19	1,67	1,52	7,58	4,12	11,70	-3,17	+3,40	0,59
20	1,20	2,23	5,76	6,06	11,82	-1,94	+1,82	0,56

водном бассейне небольшим слоем и скоро вышла из-под воды. Отсюда уже можно заключить, что в области поля шахты 7 была возвышенность, а потому накопившийся растительный материал изменялся некоторое время под влиянием аэробов, что должно

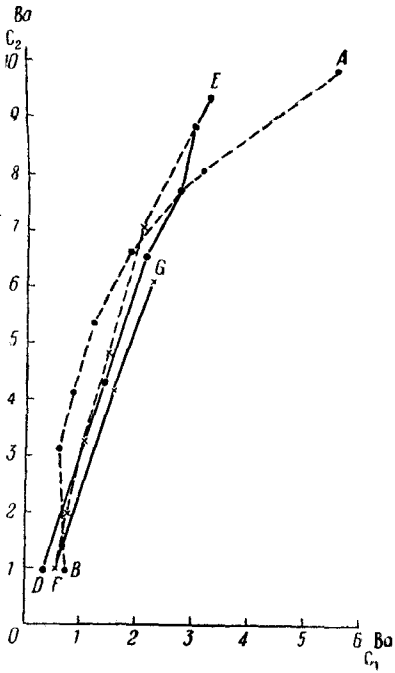


Рис. 40

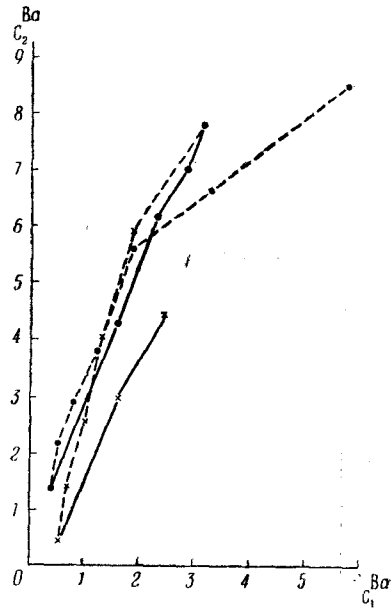


Рис. 41

было сказаться на свойствах угля; точно так же перекрывание этого материала минеральной породой шло с перерывом, что отразилось не только на свойствах самой кровли, но и на свойствах углей.

Кровля IV пласта шахты 7; $ENa : ECa = 4,06$

Таблица 113

№ опыта	$c_1 Ca$	$c_1 Ba$	$c_2 Ca$	$c_2 Ba$	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,84	5,72	—	8,55	8,55	-8,55	+1,69	1,07
2	1,24	3,23	2,41	6,72	9,13	+1,83	-2,41	1,42
3	1,69	1,84	3,60	5,59	9,19	+1,13	-1,19	0,88
4	1,69	1,26	5,90	3,91	9,81	+1,68	-2,30	1,11
5	2,04	0,83	6,42	2,89	9,31	+1,02	-0,52	1,27
6	2,24	0,56	6,83	2,17	9,00	+0,72	-0,41	1,14
7	2,36	0,42	7,13	1,45	8,58	+0,72	-0,30	1,97
8	1,64	1,50	4,85	4,32	9,17	-2,87	+2,28	1,15
9	1,21	2,24	2,89	6,15	9,04	-1,83	+1,96	0,94
10	0,70	2,79	2,14	7,11	9,25	-0,96	+0,75	0,89
11	0,51	3,10	1,46	7,87	9,33	-0,76	+0,68	1,23
12	1,24	1,94	3,05	5,91	8,96	+1,96	-1,59	1,00
13	1,54	1,31	4,96	4,20	9,16	+1,71	-1,91	0,77
14	1,86	0,97	6,34	2,64	8,98	+1,56	-1,38	0,60
15	2,03	0,71	7,22	1,51	8,73	+1,13	-0,88	0,27
16	2,90	0,57	8,15	0,43	8,58	+1,08	-0,93	0,72
17	2,04	1,63	5,22	3,01	8,23	-2,58	+2,93	0,59
18	1,26	2,38	4,04	4,48	8,52	-1,47	+1,18	

Среднее 1,01

Все выводы, сделанные на основании изучения реакционной способности почв и кровель IV пласта из разных шахт, должны, естественно, гармонировать со свойствами и составом углей этого пласта. Из свойств углей, указывающих на условия накопления и превращения растительного материала, наиболее яркими являются пластометрические параметры — усадка и толщина пластического слоя; что же касается исходного растительного материала, то его наиболее полно характеризует состав первичного дегтя, главным же образом содержание в дегте фенолов; чем больше в дегте фенолов, тем большее участие в образовании угля принимал легниновый материал (наземные растения) и тем меньшее участие принимали болотные растения, богатые жирами, восками и смолами. Результаты исследования углей IV пласта из разных шахт приведены в табл. 114.

Таблица 114

Шахта	Пласт	Влага возд.-сухая	Зола сухая	Выход на органическую массу в %				Содержание фенолов в дегте в %	Содержание пека в дегте в %	Пластометрические характеристики	
				деготь	вода разложившаяся	полукокс	первичный газ			усадка (x)	толщина пл. слоя (y)
18	N ₁ нижняя пачка	1,10	7,7	9,7	3,7	82,7	3,9	4,1	18,9	27?	12
8	IV	1,8	13,7	9,0	2,2	82,9	5,9	11,6	16,7	2	24
7	IV	1,1	10,6	9,7	3,6	81,8	4,8	5,8	22,6	21	15
1	IV	0,9	11,1	8,0	3,5	80,8	7,8	15,0	23,3	19	15
4	IV	1,5	12,3	7,47	1,57	88,7	2,31	6,5	20,0	3	22

Числа таблицы, показывают, что в полях шахты 18, 7 и 4 растительный материал скопился преимущественно под водой, о чем говорит низкое содержание фенолов в первичных дегтях (4—6%) из соответствующих углей; в поле шахты I (Капитальная) материал скопился на возвышенном месте и состоял главным образом из лигниноносных растений, о чем говорит высокое содержание фенолов в первичном дегте (15%); растительный материал угля IV пласта шахты 8 в рассматриваемом отношении занимал промежуточное положение, так как содержание фенолов в первичном дегте составило 11,6%; можно сказать, что этот материал скопился на очень пологом склоне возвышенности поля шахты Капитальной, причем часть этого материала скопилась на месте (главным образом), а часть сносилась с указанной возвышенности.

Пластометрические параметры показывают, что угли нижней пачки Мощного пласта шахты 18 и IV пласта шахты 7 и I (Капитальной) образовались при условии значительного доступа воздуха (большая усадка и малая толщина пластического слоя), а угли IV пласта шахт 8 и 4 образовались в анаэробных условиях (низкая усадка и большая толщина пластического слоя).

Это изменение свойств углей IV пласта в направлении с юго-востока на северо-запад (приблизительно) особенно ярко проявляется в их отношении к разбавленной азотной кислоте. Давно уже Донат предложил реакцию ископаемых углей с 10%-ной азотной кислотой при нагревании на водяной бане в качестве характеристики каменных и бурых углей. Первые не реагируют с азотной кислотой, а вторые легко окисляются. При своих опытах Донат сравнивал типичные каменные угли с типичными бурыми — землистыми углями Германии. Так как переход от каменных углей к бурым совершенно незаметен благодаря существованию образований промежуточного характера, то, естественно, качественная реакция

Доната не может служить для характеристики углей, лежащих по своим свойствам в пограничных областях между каменными и бурыми. Это замечание относится не только к реакции Доната, но вообще ко всем реакциям качественного характера. Однако не исключена была возможность придать реакции Доната характер количественного испытания углей; для этого необходимо было найти способ определять напряженность процесса окисления различных углей разбавленной азотной кислотой; это можно было сделать путем измерения давления, развиваемого в реакционном сосуде окисью азота, образующейся при окислении угля. При этих опытах должна быть устранена реакция окисления окиси азота кислородом воздуха или во всяком случае сведена к минимуму.

Первые опыты показали, что 10%-ная азотная кислота реагирует с некоторыми углями Воркуты слишком энергично, и развивающееся в реакционном сосуде давление выбрасывает ртуть из соединенного с ним манометра. Ввиду этого концентрацию азотной кислоты надо было понизить вдвое. В целом ряде дальнейших опытов выяснилось, что 5%-ный раствор азотной кислоты вполне пригоден для числовой характеристики углей каменноугольных бассейнов. Подавляющее большинство испытанных углей из разных пластов и шахт Воркутского месторождения не реагировало с 5%-ной азотной кислотой при комнатной температуре, и манометр, соединенный с прибором (полулитровая бутылка, содержащая 40 г угля, заполненная раствором азотной кислоты почти до пробки и соединенная через тройник с манометром), в течение нескольких дней оставался на нуле; однако некоторые угли реагировали очень энергично и в течение короткого промежутка времени развивали давление до атмосферы и больше. При регистрировании скорости возрастания давления в приборе получали числовую характеристику углей.

Такая характеристика углей IV пласта из различных шахт Воркутского месторождения приведена в табл. 115, из которой видно, что угли из шахт 1, 8, 4 и 5 совершенно не реагируют с азотной кислотой, угли же из шахт 2 и 3 показывают уже заметную, хотя и слабую реакцию — в приборе развивается небольшое давление, которое скоро начинает падать; наконец, угли того же пласта из шахт 6 и 7 реагировали очень энергично с азотной кислотой; следовательно, в полях этих шахт накопление растительного материала и превращение его в уголь IV пласта протекало при большем доступе воздуха, чем в остальных рассмотренных случаях. Этот вывод согласуется со всеми предыдущими заключениями из результатов исследования углей и сопровождающих их пород, образующих почвы и кровли IV пласта; этот вывод подтверждается также результатами изучения отношения углей Тройного пласта из различных шахт к 5%-ной азотной кислоте: верхняя пачка твердого угля этого пласта из шахты 29, расположенной на севере месторождения, реагировала довольно энергично с разбавленной азотной кислотой.

Таким образом, свойства углей находятся в согласии с теми выводами, которые были сделаны из результатов химического исследования почв и кровель IV пласта. Этого, однако, недостаточно для того, чтобы окончательно признать химический метод пригодным для решения вопросов о рельефе местности в геосинклинали в период накопления материнского вещества углей, но этих наблюдений вполне достаточно для того, чтобы усиленно продолжать исследования в этом направлении.

Представление, молчаливо принимаемое геологами, что накопление растительного материала, давшего впоследствии каменные угли, происходило на ровной плоской поверхности без каких бы то ни было возвышений, ни на чем не основано. С большим основанием можно предполагать, что поверхность геосинклиналей имела впадины и возвышенности,

Пласт IV

Шахта 1			Шахта 2			Шахта 3			Шахта 4			Шахта 5			Шахта 6			Шахта 7			Шахта 8			
Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	Дата	Часы	Давление мм рт. ст.	
22/VII	14	0,0	22/VI	12	0,0	16/VI	9	0,0	10/VII	8	0,0	13/VII	8	0,0	29/VI	9	0,0	18/VII	8	0,0				
	23	0,0		23	0,0		11	+130		12	0,0		22	0,0		24	+314		21	+294	Реакции нет			
23/VII	8	0,0	23/VI	8	0,0		12	+176	11/VII	8	0,0	14/VII	8	0,0	30/VI	8	+385	19/VII	8	+430				
	19	0,0		17	+34		14	+299		18	0,0		22	0,0		23	+530		20	+524				
24/VII	8	0,0		23	+102		20	+316	12/VII	8	0,0	15/VII	8	0,0	1/VII	4	+564	20/VII	8	+605				
			24/VI	0	+122		22	+242				16/VII	8	0,0		18	+661		8	0,0				
				8	+80	17/VI	3	+140								18	0,0*		23	+204				
				12	+38		8	+140								24	+105	21/VII	22	+376				
				20	+13		14	+84								24	+240	23/VII	8	+533				
							20	+63								3/VII	8	+270		8	0,0			
																4/VII	1	+382		23	+150			
																16	+468	24/VII	8	+184				
																5/VII	16	+630	25/VII	10	+318			
																16	0,0		22	+384				
																6/VII	22	+340	26/VII	8	+426			
																7/VII	23	+440		22	+477			
																8/VII	22	+545						
																9/VII	23	+652						
																23	0,0							
																10/VII	24	+277						
																11/VII	20	+384						
																12/VII	21	+484						
																13/VII	22	+474						
																14/VII	23	+551						

* Прибор вскрыт и манометр установлен на нуле.

как это наблюдается и теперь на больших торфяных массивах, где мы находим впадины с очень глубоким слоем торфа и сухие возвышенности с растущим на них хвойным или смешанным лесом. В качестве примера можно привести болото электроцентрали им. Р. Э. Классона «Электропередача» в 75 км от Москвы или торфяное болото Шатурской электрической станции. На этих болотах мы встречаем глубокие залежи торфа, которые постепенно, а иногда и довольно быстро выклиниваются в направлении сухих мест, где растут леса или расположены электрические станции и окружающие их поселки.

Всеми геологами принимается и притом с полным основанием, что бурые землистые угли Германии образовались на возвышенном плато. Такую точку зрения надо рассматривать как обобщающий вывод об условиях накопления растительного материала и дальнейшего его превращения в землистый бурый уголь; в отдельных местах этого плато были возвышенности и впадины; об этом ясно говорят свойства угля в различных местах бассейна; в частности, хорошо сохранившиеся куски дерева, содержащие значительные количества клетчатки (ксилиты или лигниты), в шахте Tüpnich близ Кельна свидетельствуют о бывших на плато неглубоких впадинах, где под водой, содержащей в растворе гуминовые кислоты и щелочные гуматы, разложение дерева под влиянием анаэробов шло очень медленно вследствие антисептических свойств среды.

Кажется слишком мало вероятным предположение, что поверхность геосинклиналей, в которой скопилось материнское вещество каменных углей, была совершенно ровной, без возвышений, холмов и впадин; скорее надо думать, что были те и другие, причем после каждой трансгрессии и регрессии рельеф местности менялся, хотя и очень незначительно. Этот вопрос может разрешить лишь химическое исследование осадочных глинистых пород, образующих почвы и кровли угольных пластов. Приведенные выше результаты исследований в этом направлении почв и кровель IV пласта Воркутского месторождения дают основание для таких ожиданий. Нужны, однако, дальнейшие исследования почв и кровель, а также заключенных между ними углей, чтобы признать химический метод вполне пригодным для решения указанных вопросов; прежде всего надо показать в дополнение к описанным выше результатам, что при одинаковых в химическом смысле почвах и кровлях угольного пласта содержащийся в нем уголь также обладает одинаковыми свойствами. Ожидать совершенно точного совпадения свойств кровель и почв пласта в разных точках месторождения невозможно, но найти такие образования с очень близкими свойствами не так уж трудно; в этом отношении ярким примером является VIII пласт в шахтах 1 и 4.

Характеристика углей этого пласта в указанных шахтах дана в табл. 116.

Таблица 116

Шахта	Пласт	Влага возд.-су- хая	Зола сухая	Фенолы в пер- дегте	Усадка (x)	Пласти- ческий слой (y)
1	VIII	1,06	16,53	5,8	15	18
4 (гор. 1)	VIII	0,80	10,04	6,3	10	25
4 (гор. 2)	VIII	1,05	10,51	5,9	10	25

Как видно из данных табл. 116, угли VIII пласта из шахт 1 и 4 очень близки по свойствам (пластометрические константы) и составу (содержание фенолов в первичном дегте).

Результаты исследования почвы VIII пласта из шахты 1 приведены в табл. 117.

Почва пласта VIII шахты I Капитальной; $ENa : ECa = 1,1$

№ опыта	c_{Ca_1}	c_{Ba_1}	c_{Ca_2}	c_{Ba_2}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,83	5,67	—	8,81	8,81	-8,81	+4,14	—
2	1,33	3,13	1,95	7,33	9,28	+1,48	-1,95	1,59
3	2,08	2,08	5,24	4,76	10,00	+2,57	-3,29	0,91
4	2,89	1,32	6,37	3,33	9,70	+1,43	-1,13	1,15
5	3,26	0,91	7,66	2,07	9,73	+1,26	-1,29	0,97
6	—	0,65	—	1,08	—	+0,99	—	—
7	—	0,47	—	0,37	—	+0,71	—	K Генри
8	—	1,55	—	3,08	—	-2,71	—	1,99
9	—	2,25	—	5,01	—	-1,93	—	2,22
10	—	2,75	—	6,16	—	-1,15	—	2,24
11	—	3,06	—	7,05	—	-0,89	—	2,30
12	—	3,26	—	7,69	—	-0,64	—	2,36
13	—	3,44	—	7,94	—	-0,25	—	2,30
14	—	2,46	—	4,23	—	+3,71	—	1,72
15	—	1,69	—	1,91	—	+2,32	→	—
16	—	1,20	—	0,18	—	+1,73	—	—
17	—	2,04	—	2,26	—	-2,08	—	—
18	—	2,60	—	3,66	—	-1,40	—	—

Числа таблицы показывают, что: 1) c_2 суммарное в начальных четырех опытах (2—5) не возрастает, что характерно для сильно проветренных почв; 2) в тех же опытах отдача аргиллитом бария в раствор идет по прямой с постоянной $K = 1,15$ (среднее значение); 3) в

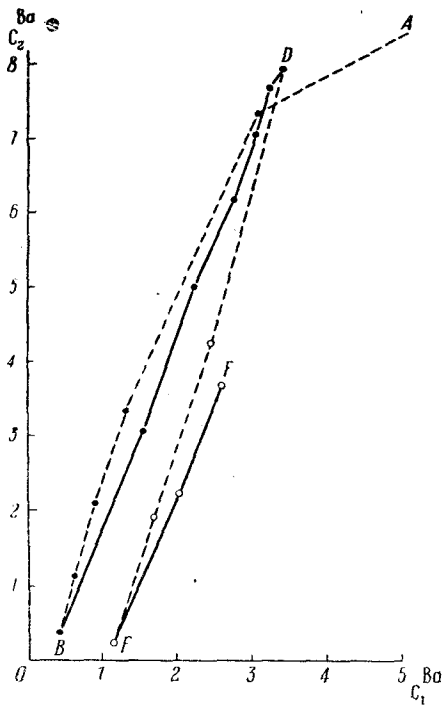


Рис. 42. Почва пласта VIII шахты I

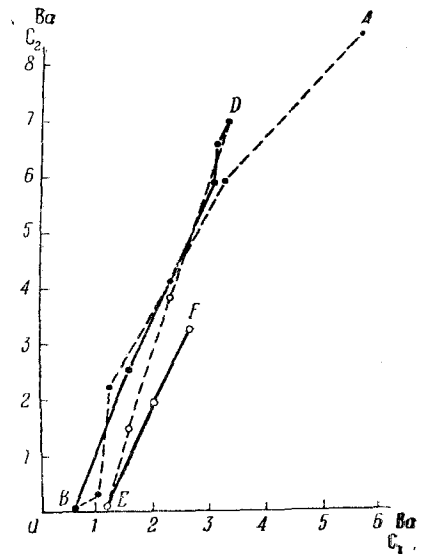


Рис. 43. Кровля пласта VIII шахты I

опытах 8—14 поглощение бария протекает также по прямой, но уже с другой постоянной — $K = 2,16$ (среднее значение).

Графически эти результаты представлены на рис. 42. Ободенение барием протекает по пунктирной линии AB через простые точки, а первое

обогащение барием — по сплошной линии *BD* через такие же точки; расходование обеих кривых заметно ясно (гистерезис). Второе обеднение барием шло по пунктирной кривой *DE* через точки в кружках, а второе обогащение — по сплошной линии *EF*; обе последние кривые сильно сдвинулись вправо. Все это показывает, что почва пласта VIII в шахте I после своего отложения выходила из-под уровня воды, подвергалась проветриванию и прогревалась солнцем.

Результаты исследования кровли VIII пласта шахты I даны в табл. 118 и представлены графически на рис. 43.

Таблица 118

Кровля пласта VIII шахты I (Капитальной) $E_{Na}:E_{Ca}=1,51$

№ опыта	c_1^{Ca}	c_1^{Ba}	c_2^{Ba}	Отдано в раствор м-экв.	
				BaO	CaO
1	0,66	5,82	8,05	-8,05	+3,21
2		3,35	5,85	+2,20	
3		2,13	3,56	+2,29	
4		1,33	2,24	+1,32	
5		1,05	0,32	+1,92	
6		0,58	0,02	+0,30	
7		1,65	2,50	-2,48	
8		2,37	4,09	-1,59	
9		2,84	5,12	-1,03	
10		3,13	5,86	-0,74	
11		3,29	6,52	-0,66	
12		3,43	6,90	-0,38	
13		2,34	3,76	+3,14	
14		1,63	1,44	+2,32	
15		1,16	0,00	+1,72	
16		2,06	1,90	-1,90	
17		2,63	3,20	-1,30	

В опытах 7—12 обогащение породы барием проходит почти по прямой; константа Генри показывает лишь слабый ход (1,51; 1,72; 1,80; 1,87; 1,98, и 2,01). Из диаграммы видно, что процесс обеднения и обогащения барием протекает характерно для почв; кривые обогащения и обеднения барием не образуют гистерезиса, но регулярно сдвигаются вправо и вниз, причем для кровли этот сдвиг выражен более ясно, чем для почвы.

Результаты исследования почвы и кровли VIII пласта из шахты 4 собраны в табл. 119 и 120, а также представлены графически на рис. 44 и 45.

Из чисел табл. 119 видно, что первое обогащение почвы барием проходит почти по прямой, так как отношение c_2^{Ba} к c_1^{Ba} сохраняет почти постоянную величину и показывает едва заметный ход в опытах 7—13 (от 2,38 до 2,87); сходство с поведением почвы того же пласта из шахты I поразительное; кривые обеднения и обогащения барием почвы из шахты 4 также показывают сильное сходство с соответствующими кривыми для почвы из шахты I.

Числа табл. 120 показывают, что процессы обеднения барием кровли VIII пласта из шахты 4 протекают так же, как и для кровли VIII пласта из шахты I; и в этом случае первый процесс обогащения идет почти по прямой и отношение $c_2^{Ba}:c_1^{Ba}$ в опытах 7—11 почти постоянно с едва заметным ходом (2,05—2,49). Следовательно, растительный материал в районе шахты I изменялся в тех же условиях при образовании VIII пласта, как и в районе шахты 4, что должно было обусловить близость свойств углей; действительно, угли показывают почти одинаковую усадку — 15 и 10.

Прямая связь свойств углей с условиями их образования, а следовательно, и с поведением аргиллитов из почв и кровель при пермутировании особенно ярко выступает при сравнении пластометрических параметров

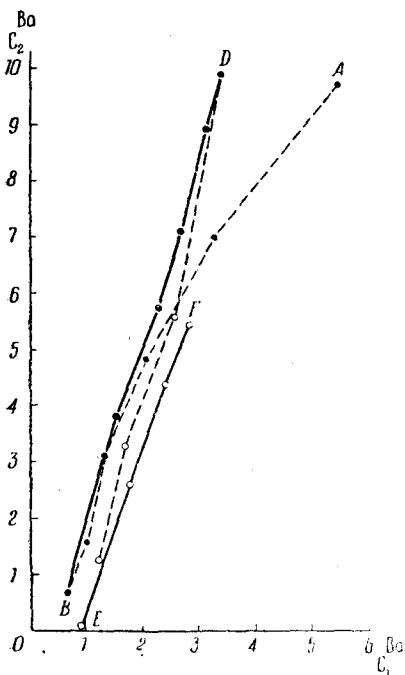


Рис. 44. Почва пласта VIII шахты 4

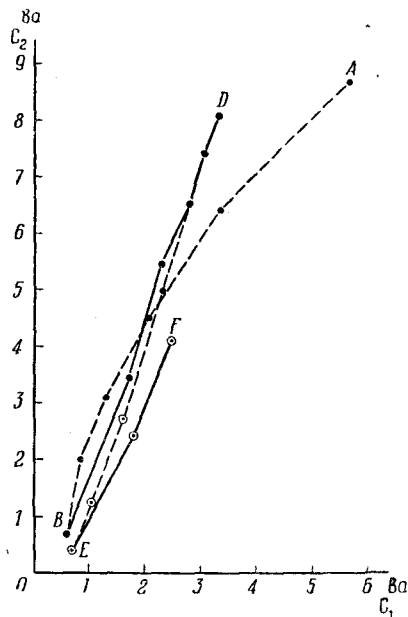


Рис. 45. Кровля пласта VIII шахты 4

ров углей: 1) из IV пласта ($x = 2, y = 24$) шахты 8 и VIII пласта шахты 4 ($x = 10, y = 25$) и 2) из пласта IV шахты I ($x = 19, y = 15$) и VIII пласта шахты I ($x = 15, y = 19$); по составу плавкости первых углей должны

Таблица 119

Почва VIII пласта шахты 4; $ENa : ECa = 1,11$

№ опыта	$c_1 Ca$	$c_1 Ba$	$c_2 Ca$	$c_2 Ba$	Отдано в раствор м-экв		K
					BaO	CaO	
1	0,91	5,49		9,66	-9,66	4,57	K Генри 2,38 2,52 2,61 2,68 2,76 2,86 2,87
2	—	3,28		7,01	+2,65		
3		2,08		4,83	+2,18		
4		1,38		3,14	+1,69		
5		1,00		1,56	+1,58		
6		0,69		0,63	+0,93		
7		1,58		3,76	-3,13		
8		2,26		5,70	-1,94		
9		2,71		7,08	-1,38		
10		3,01		8,09	-1,01		
11		3,21		8,88	-0,79		
12		3,33		9,54	-0,66		
13		3,45		9,91	-0,37		
14		2,59		5,60	+4,31		
15		1,75		3,33	+2,27		
16		1,30		1,19	+2,14		
17		0,89		0,00	+1,22		
18		1,79		2,57	-2,57		
19		2,40		4,36	-1,79		
20		2,84		5,44	-1,08		

Кровля VIII пласта шахты 4; $E_{Na} : E_{Ca} = 0,79$

№ опыта	c_{Ca}^1	c_{Ba}^1	c_{Ca}^2	c_{Ba}^2	Отдано в раствор м-экв		К
					BaO	CaO	
1	0,97	5,69		8,67	-8,67	+4,86	К Генри 2,05 2,35 2,38 2,43 2,49
2		3,30		6,41	+2,26		
3		2,03		4,51	+1,90		
4		1,30		3,08	+1,43		
5		0,87		1,99	+1,09		
6		0,62		1,08	+0,91		
7		1,69		3,46	-2,38		
8		2,31		5,43	-1,97		
9		2,78		6,58	-1,15		
10		3,07		7,47	-0,81		
11		3,26		8,13	-0,66		
12		2,26		5,00	+3,13		
13		1,53		2,71	+2,29		
14		1,09		1,26	+1,45		
15		0,72		0,38	+0,88		
16		1,81		2,41	-2,03		
17		2,42		4,12	-1,71		

быть близки, усадка же угля VIII пласта из шахты 4 должна быть больше той же величины для угля IV пласта из шахты 8, так как почва последнего пласта показывает более ясный гистерезис, чем почва VIII пласта шахты 4; плавкость угля VIII пласта шахты I должна быть больше плавкости угля IV пласта той же шахты, как об этом говорит содержание фенолов в первичных дегтях, усадка же этого угля (VIII пласт) должна быть меньше, чем у угля IV пласта, так как почва VIII пласта шахты I показывает яснее выраженный гистерезис.

Таким образом, исследование углей VIII пласта из шахт I и 4, а также вмещающих их пород дало новое доказательство пригодности химического метода исследования глинистых пород для решения геологических вопросов, в том числе и вопроса об условиях образования угольных пластов и бассейнов, а также о рельефе местности в различных пунктах геосинклинали, где происходило накопление растительного материала.

Такое же соответствие между свойствами углей и вмещающих их пород наблюдается при сопоставлении данных для Двойного пласта шахты 8, II и III пластов шахты I; в этом случае, однако, можно провести лишь неполное сравнение почвы и кровли Двойного пласта шахты 8 с почвой III пласта и кровлей II пласта шахты I. Как видно из табл. 121,

Таблица 121

Шахта	Пласт	Содержание фенолов в перв. дег.		
			x	y
8	Двойной, верхняя пачка	6,0	13	25
8	Двойной, нижняя пачка	4,2	18	18
1	II	9,0	8	22
1	III	4,6	26	17

уголь II пласта шахты I показывает почти такую же плавкость, как и уголь верхней пачки Двойного пласта (22 и 25), усадка же его значительно меньше (8); это находится в связи с тем обстоятельством, что скопление растительного материала, давшего начало II пласту шахты I,

раньше погрузилось под уровень воды на значительную глубину, на что указывает поведение его кровли, результаты исследования которой даны в табл. 122 и представлены на диаграмме 46. Кровля эта вела себя при

Таблица 122

Кровля II пласта (южное крыло) шахты I

№ опыта	c ₁ Ca	c ₁ Ba	c ₂ Ca	c ₂ Ba	c ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,31	6,02	0,00	12,21	12,21	-12,21	+1,55	
2	1,12	5,18	2,89	1,37	4,26	+10,84	-2,89	0,10
3	1,74	2,10	4,74	3,81	8,55	-2,44	-1,80	0,70
4	2,31	1,45	7,58	1,92	9,60	+1,98	-2,94	0,40
5	2,75	1,03	9,84	0,40	10,24	+1,52	-2,16	0,11
6	1,79	2,00	7,73	3,54	11,27	-3,14	+2,11	0,41
7	1,38	2,69	5,30	7,24	12,54	-3,70	+2,43	0,70
8	1,03	3,22	3,63	9,76	13,39	-2,52	+1,67	0,85
9	0,63	3,48	2,62	11,44	14,08	-1,85	+0,64	0,79
10	1,51	2,29	6,79	8,68	15,47	+2,76	-4,17	0,84
11	2,14	1,73	10,05	5,80	15,85	+2,88	-3,23	0,71
12	2,77	1,13	11,75	4,42	16,17	+1,38	-1,70	0,92
13	3,34	0,88	12,05	3,30	15,35	+1,12	-0,30	1,04
14	3,50	0,57	13,08	2,41	15,49	+0,89	-1,03	1,14
15	2,37	1,78	9,90	5,51	15,41	-3,10	+3,18	0,74
16	1,59	2,51	7,42	8,05	15,47	-2,54	+2,48	0,69
17	1,26	3,29	6,49	9,15	15,64	-1,10	+0,93	0,54
18	0,80	3,51	4,98	10,06	15,04	-0,91	+1,43	0,46
19	0,40	3,74	4,98	10,68	15,66	-0,66	0,00	0,23

пермутировании так своеобразно, что возникло сомнение в правильности полученных результатов, а это в свою очередь вызвало постановку новой серии опытов; полученные при этом результаты собраны в табл. 123.

Таблица 123

Кровля II пласта (южное крыло) шахты I

№ опыта	c ₁ Ca	c ₁ Ba	c ₂ Ca	c ₂ Ba	c ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.	
						BaO	CaO
1	0,30	5,99	0,00	12,30	12,30	-12,30	+1,70
2	1,10	5,18	3,10	1,46	4,56	+10,84	-3,10
3	1,75	2,09	4,64	3,83	8,52	-2,42	-1,75
4	2,30	1,35	7,62	1,73	9,35	+2,17	-2,98
5	2,43	1,04	9,22	0,23	9,45	+1,50	-1,60
6	1,78	2,00	7,26	3,38	10,64	-3,15	+1,96
7	1,42	2,70	4,76	7,06	11,82	-3,60	+2,50
8	1,02	3,22	3,26	9,59	12,85	-2,53	+1,50
9	0,63	3,48	2,62	11,44	14,08	-1,85	+0,64
10	1,51	2,29	6,79	8,78	15,57	+2,74	-4,17
11	2,14	1,73	10,02	5,88	15,90	+2,90	-3,23
12	2,75	1,13	11,72	4,50	16,22	+1,38	-1,72
13	3,34	0,80	12,02	3,42	15,44	+1,08	-0,30
14	3,46	0,58	13,03	2,52	15,55	+0,90	-1,01
15	2,38	1,77	9,84	5,65	15,49	-3,13	+3,19
16	1,60	2,53	7,34	8,02	15,36	-2,37	+2,50
17	1,28	3,28	6,41	9,14	15,55	-1,12	+0,93
18	0,82	3,49	4,96	10,07	15,03	-0,93	+1,45
19	0,42	3,90	4,73	10,60	15,33	-0,53	+0,23

Кроме второй серии, были сделаны еще три опыта новой серии с той же породой, пролежавшей в плохо закрывавшейся банке в измельченном виде в течение трех месяцев; полученные результаты показывают, что своеобразное поведение этого аргиллита не является результатом ошибки; соответствующие числа приведены в табл. 124.

Все полученные во второй серии опытов числа превосходно совпадают с числами первой серии, и соответствующие кривые на диаграмме налегают одна на другую. Числа третьей серии показывают небольшие отклонения, что и естественно, но своеобразный характер явления сохраняется в полной мере.

Из табл. 122 видно, что постоянная Стадникова меняется довольно значительно, а это характерно для аргиллитов, не подвергавшихся проветриванию; диаграмма же показывает, что кривые обогащения и обеднения барием сильно расходятся и при повторении пермутирования сдвигаются влево к оси ординат, что также характерно для глинистых образований, не подвергавшихся проветриванию и прогреванию солнцем. Кровля же Двойного пласта шахты 8, для которой данные исследования приведены в табл. 125 и представлены на диаграмме 47, накоплялась в мелководном бассейне и часто обнажалась, так как при обогащении и обеднении барием она вела себя, как агрономическая почва.

Из табл. 125 видно, что постоянная Стадникова в первых восьми опытах (2—10) показывает лишь небольшие и неправильные колебания; дальше постоянство этой величины нарушается, но колебания ее не велики; все это характерно для агрономических почв. Такое заключение находит яркое подтверждение в ходе кривых обогащения и обеднения барием на диаграмме 47; при каждом новом пермутировании они сдвигаются вправо и вниз.

Почва II пласта шахты I долго находилась под действием солнечных лучей и воздуха, что видно из результатов пермутирования, собранных

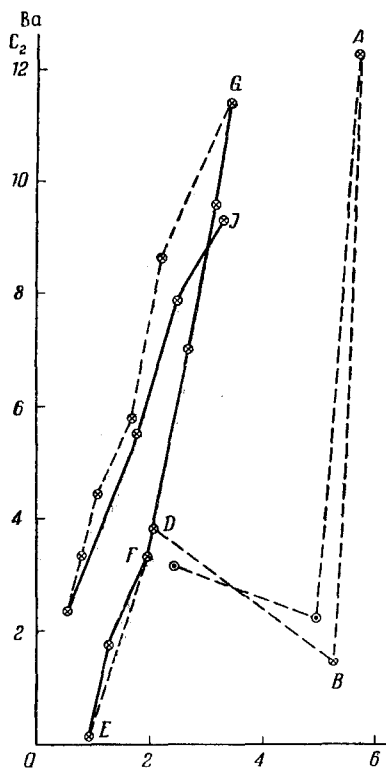


Рис. 46. Кровля II пласта шахты I

Таблица 124

C_1	C_2	Отдано м-экв. BaO
6,01	12,26	-12,26
5,00	2,27	+9,99
2,46	3,23	-0,97

в табл. 126 и представленных на диаграмме 48; последняя показывает, что кривые обеднения и обогащения барием при каждом новом пермутировании сдвигаются вниз и вправо без признаков гистерезиса; это указывает на то, что растительный материал, давший начало углю этого пла-

ста, некоторое время накапливался на суше, в связи с чем находится повышенное содержание фенолов (9%) в первичном дегте из угля этого пласта по сравнению с дегтем из угля верхней пачки Двойного пласта шахты 8.

Почва Двойного пласта шахты 8, как видно из данных табл. 127 и диаграммы 49, раньше погружалась под уровень воды и накопление растительного материала происходило в оводненном болоте. Хотя кривые обед-

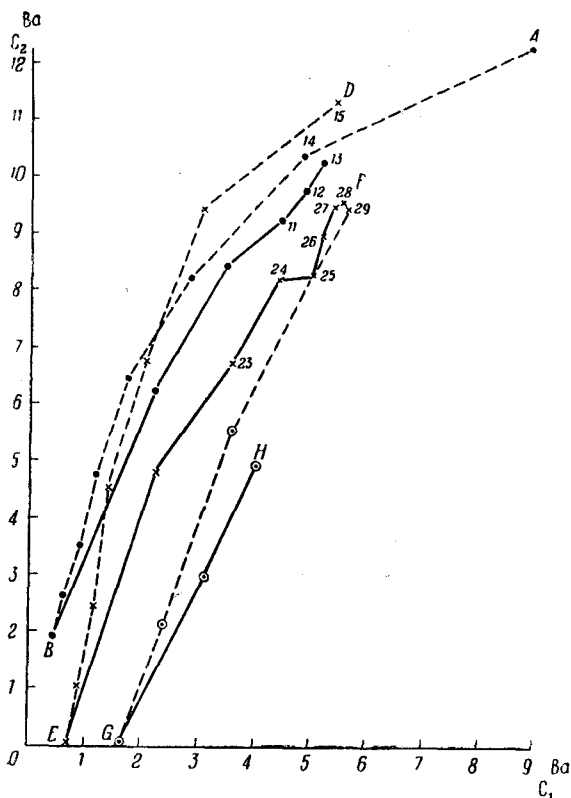


Рис. 47. Кровля Двойного пласта шахты 8

нения и обогащения барием сдвигаются вправо, но они показывают заметное расхождение; самое же главное, постоянная Стадникова меняется резко и часто. Однако накопившийся в болоте растительный материал приходил часто в соприкосновение с воздухом, о чем свидетельствует существование углисто-глинистого прослойка между верхней и нижней пачками Двойного пласта.

Почва III пласта шахты I показывает более яркие признаки агрономической почвы, как это видно из чисел табл. 128 и диаграммы 50. В таблице постоянная Стадникова хорошо сохраняет свое значение в первых восьми опытах, а на диаграмме кривые обогащения и обеднения барием, без признаков гистерезиса сдвигаются вправо.

Кровля III пласта шахты I по своему отношению к пермутированию стоит близко к почве этого же пласта, как показывают числа табл. 129 и ход кривых диаграммы 51. Все это делает понятным, почему уголь III пласта шахты I показывает большую усадку (26) по сравнению с таковой (18) нижней пачки Двойного пласта шахты 8.

Полный параллелизм в свойствах углей различных пластов и поведения вмещающих их глинистых пород при пермутировании стоит вне вся-

Кровля двойного пласта шахты 8, 3-й гор. штрек; $E_{Na} : E_{Ca} = 4,23$

№ опыта	с _{Ca 1}	с _{Ba 1}	с _{Ca 2}	с _{Ba 2}	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв		K	с _{Ba 2} : с _{Ca 2}
						BaO	CaO		
1	0,47	8,93	0,00	12,34	12,34	-12,34	+2,36	—	1,38
2	1,14	4,86	3,21	10,36	13,57	+ 1,98	-3,21	0,76	2,13
3	1,72	2,85	5,25	8,28	13,53	+ 2,08	-2,04	0,95	2,91
4	2,03	1,78	7,14	6,51	13,65	+ 1,77	-1,89	1,04	3,66
5	2,8	1,24	9,63	4,77	14,07	+ 1,74	-1,89	0,92	3,84
6	2,37	0,86	10,39	3,55	13,94	+ 1,22	-1,36	0,94	4,13
7	2,56	0,52	11,28	2,62	13,90	+ 0,93	-0,89	0,95	4,22
8	2,56	0,45	12,64	1,92	14,56	+ 0,70	-1,36	0,86	4,27
9	2,48	2,21	6,60	6,26	12,86	- 4,39	+6,04	1,06	2,83
10	1,59	3,52	4,88	8,45	13,33	- 2,19	+1,72	0,77	2,40
11	0,86	4,45	4,56	9,25	13,81	- 0,80	+0,32	0,39	2,68
12	0,54	4,98	3,99	9,71	13,70	- 0,46	+0,57	0,26	1,95
13	0,40	5,22	3,35	10,30	13,65	- 0,59	+0,64	0,23	1,97
14	0,36	5,33	2,56	10,96	13,52	- 0,66	+0,79	0,27	2,66
15	0,18	5,43	2,52	11,38	13,90	- 0,42	+0,04	0,14	2,69
16	0,78	3,11	6,80	9,42	16,22	+ 1,96	-4,28	0,34	3,03
17	1,44	2,07	9,30	6,84	16,14	+ 2,58	-2,50	0,50	3,25
18	1,83	1,49	11,51	4,56	16,07	+ 2,28	-2,21	0,49	3,06
19	2,60	1,16	13,83	2,50	16,33	+ 2,66	-2,32	0,31	2,16
20	2,74	0,87	15,28	1,06	16,34	+ 1,44	-1,45	0,22	1,22
21	3,04	0,67	17,08	0,00	17,68	+ 1,17	-1,80	—	—
22	2,23	2,22	13,54	4,82	18,36	- 4,82	+3,54	0,36	2,17
23	1,43	3,57	11,97	6,75	18,82	- 1,93	+1,57	0,23	1,90
24	0,93	4,35	10,90	8,18	19,08	- 1,43	+1,07	0,16	1,88
25	0,76	5,01	9,43	8,26	17,69	- 0,08	+1,47	0,13	1,65
26	0,44	5,20	9,11	9,01	18,12	- 0,75	+0,32	0,08	1,71
27	0,41	5,35	8,15	9,53	17,68	- 0,52	+0,96	0,09	1,78
28	0,28	5,51	7,76	9,60	17,36	- 0,07	+0,39	0,07	1,74
29	0,20	5,63	7,48	9,50	16,98	+ 0,10	+0,28	0,05	1,69
30	1,20	3,62	12,14	5,49	17,63	+ 4,01	-4,66	0,15	1,52
31	2,01	2,46	15,23	2,25	17,49	+ 3,24	-3,09	0,12	0,91
32	2,43	1,70	18,28	0,00	18,28	+ 2,35	-3,05	—	—
33	1,70	3,10	15,85	2,99	18,84	- 2,99	+2,43	0,10	0,96
34	1,21	4,01	14,03	4,95	18,98	- 1,96	+1,82	0,11	1,23

ких сомнений. Поэтому решение вопросов о происхождении угольных бассейнов должно опираться также и на результаты химического исследования почв и кровель угольных пластов.

Однако при всякого рода заключениях относительно рельефа местности в геосинклиналях на основании результатов химического исследования почв и кровель угольных пластов необходимо соблюдать известную осторожность и при оценке этих заключений принимать во внимание все бесспорно установленные геологами факты, памятуя, что учение о почвообразовании и свойствах глинистых пород ново, а параллелизм между свойствами углей и вмещающих их пород основан на слишком беглой характеристике углей. Оценивая, таким образом, вероятность выводов относительно рельефа местности, на которой происходило накопление материнского вещества для угля IV пласта Воркутского месторождения, мы должны иметь в виду, что эти выводы плохо вяжутся с тем фактом, что Двойной пласт шахты 8 в поле шахты I (Капитальной) расклинивается на III и II пласты; это показывает, что в поле шахты I имел место перерыв в накоплении растительного материала вследствие погружения болота под воду,

Почва II пласта шахты 1 Капитальной; $E_{Na} : E_{Ca} = 10,27?$

№ опыта	c_1^{Ca}	c_1^{Ba}	c_2^{Ba}	Отдано в раствор м-экв.	
				BaO	CaO
1	0,21	5,02	12,06	-12,06	+ 1,07
2		3,11	9,05	+ 3,01	
3		2,01	6,76	+ 2,29	
4		1,44	4,60	+ 2,16	
5		0,95	3,44	+ 1,16	
6		0,76	2,05	+ 1,39	
7		0,57	1,08	+ 0,97	
8		0,41	0,45	+ 0,62	
9		1,45	3,55	- 3,09	
10		2,19	5,49	- 1,94	
11		2,59	7,31	- 1,82	
12		2,98	8,16	- 0,85	
13		3,19	8,93	- 0,77	
14		3,36	9,39	- 0,46	
15		3,46	9,81	- 0,42	
16		2,42	6,37	+ 3,44	
17		1,71	3,88	+ 2,49	
18		1,21	1,98	+ 1,90	
19		0,94	0,35	+ 1,63	
20		1,84	2,82	- 2,47	
21		2,40	4,70	- 1,88	

когда и произошло отложение слоя минеральных веществ, образовавших породу, разделяющую III и II пласты. В поле шахты 8 в течение этого же промежутка времени накопление растительного материала не прекращалось, следствием чего было образование в этом месте одного угольного пласта Двойного, верхняя и нижняя пачки которого разделены лишь небольшим прослойком сильно углистого сланца. Следовательно, в период накопления растительного материала для III и II пластов в области поля шахты Капитальной могла быть низина, а в области поля шахты 8—возвышенность. Надо признать, что расклинивание Двойного пласта в поле шахты Капитальной могло произойти вследствие частичной трансгрессии с малой амплитудой. Вероятность такого объяснения довольно велика, если принять во внимание, что частичные трансгрессии вызвали расклинивание пластов Мощного и Тройного; но при таком объяснении мы все же должны признать, что рельеф геосинклинали после накопления материала для IV пласта изменился, причем низина в области поля шахты 8 была отчасти заполнена кластическим материалом после образования IV пласта; накопление растительного материала для Двойного пласта в поле шахты 8 началось в низине, а накопление растительного материала для пласта III шахты I началось на бугре, хотя рельеф в обоих этих шахтных полях и не был уже резким, как это имело место при образовании IV пласта.

Так как накопление растительного материала в болоте протекало быстрее, чем на сухом месте, то этот процесс еще более сгладил разницу в рельефе полей шахты I и 8; здесь необходимо напомнить, что все верховые¹ торфяные болота имеют вид опрокинутого блюдечка: они выше в се-

¹ Геология учит, что накопление растительного материала каменноугольных бассейнов паралического характера происходило в низинных болотах; с этим находятся в согласии и результаты исследования почв угольных пластов нижней подсвиты Воркуты. Однако, признавая существование рельефа местности в геосинклиналих, мы тем самым не исключаем возможности частичного образования если не типичных верховых болот, то во всяком случае болот переходного характера. Кроме того, не надо упускать из вида, что Воркутское месторождение не является типичным паралическим образованием.

редине, где было наиболее глубокое место болота, и постепенно понижаются к окраинам, где торф выклинивается, и болото незаметно переходит в луг или мелкую лесную поросль. Таким образом, к моменту новой трансгрессии, закрывшей в области шахты Капитальной скопление растительного материала, превратившегося затем в III угольный пласт, рельеф двух рассматриваемых полей был сглажен, а в поле шахты 8 уровень болота с растительным материалом был даже несколько выше. Трансгрессия была краткосрочной, так как кровля III и почва II пласта носят ясные следы значительного проветривания; здесь как раз находилась арена борьбы воды с сушией, а потому водоем в этом месте был мелок; до поля шахты 8 трансгрессия не дошла.

Возникает вопрос, чем же заполнялась низина поля шахты 8, если трансгрессия не доходила до него, и водный поток наступавшего моря не мог принести кластического материала. На этот вопрос дает полный ответ исследование кровли II пласта шахты Капитальной и почвы I пласта шахты 8.

Результаты исследования кровли II пласта шахты I Капитальной были приведены и рассмотрены выше; они говорят с полной определенностью, что эта кровля накоплялась в довольно глубоком водоеме и вдали от береговой линии: она представляет мелкозернистый аргиллит и не носит следов проветривания.

Результаты исследования почвы I пласта шахты 8 даны в табл. 130 и представлены на диаграмме 52.

Эта почва представляет песчаный грубозернистый алевролит; при взбалтывании измельченной породы с растворами солей бросается в глаза быстрое падение на дно зерен пещка, которые по объему составляют приблизительно две трети всей взятой породы; глинистые частицы, составлявшие не более одной трети по объему, оставались во взвешенном состоянии. Низкая поглотительная способность этой почвы — 2,63 при концентрации раствора 7,76 — также говорит, что примесь к песку глины невелика.

В то же время обращает на себя внимание большое сходство в поведении этих двух пород; обе они при первом пермутировании раствором хлористого кальция отдают в раствор барий в большом количестве (вторые опыты), а при втором пермутировании тем же раствором они поглощают барий из раствора вопреки всем ожиданиям (третьи опыты). На диаграммах ход кривых первого обеднения барием в обоих случаях принципиально одинаков, но так как почва I пласта содержала мало глины и в связи с этим показала низкую поглотительную способность, то при первом действии на нее раствора хлористого бария в равновесном растворе содержание бария (7,76 м-экв.) оказалось более высоким, чем в том же опыте с кровлей II пласта шахты I (6,02), а содержание бария в породе очень низким (2,63) по сравнению с кровлей II пласта

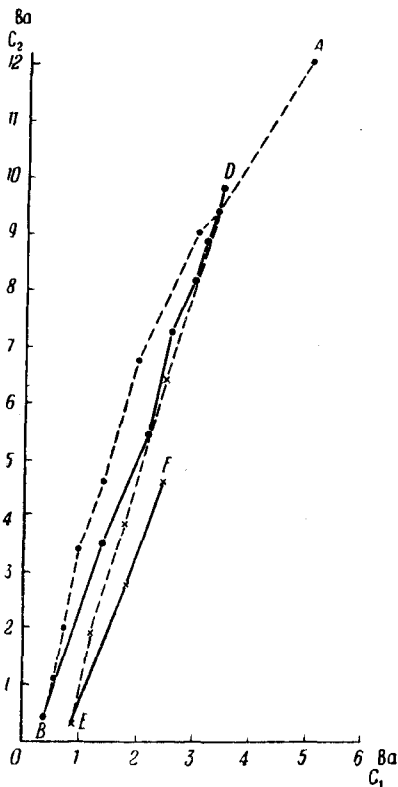


Рис. 48. Почва II пласта шахты I

шахты I; поэтому на диаграмме для почвы I пласта кривая первого обеднения барием оказалась более растянутой с менее резким падением первой ветви по сравнению с той же кривой для кровли II пласта шахты I.

Если приблизительно рассчитать, каково было бы поглощение бария, если бы почва I пласта не содержала песка, то окажется, что в этом случае концентрация равновесного раствора при первом пермутировании раствором хлористого бария была бы близкой к 6 м-экв.; соответственно первая ветвь кривой обеднения барием показала бы более крутое падение, и сходство между рассматриваемыми породами было бы более полным. Из сказанного вытекает, что глинистые частицы кровли II пласта шахты I и почвы I пласта шахты 8 очень

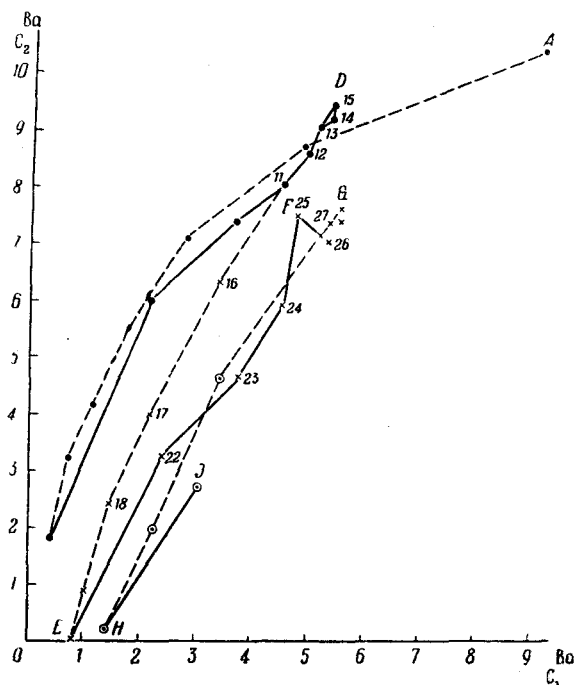


Рис. 49. Почва Двойного пласта шахты 8

сходны по своим свойствам и были, следовательно, принесены из одного источника; с точки зрения геолога это заключение об одинаковом источнике кластического материала, образовавшего кровлю II пласта шахты I и почву I пласта шахты 8, покажется тривиальным, но для химика оно имеет большое значение, так как позволяет перейти к решению следующего очень важного вопроса.

Если рассматриваемые породы образовались из одного исходного материала, то наблюдающаяся разница свойств их может быть объяснена только различием в условиях отложения. Петрограф без спора согласится, что кровля II пласта шахты I, представляющая мелкозернистый аргиллит, отлагалась на значительном расстоянии от берега, почва же I пласта шахты 8 отлагалась в прибрежной полосе, где не успевала заканчиваться сортировка кластического материала на глинистые частицы и песок. Эта разница в условиях отложения вполне объясняет те свойства, которые мы наблюдаем у кровли II пласта и почвы I пласта.

Аргиллит из кровли II пласта шахты I, несмотря на крайне своеобразное поведение при первом пермутировании раствором хлористого кальция, в дальнейшем показывает все свойства глинистой породы, осаж-

Почва двойного пласта шахты 8, 3-й гор. штрек E

№ опыта	c ₁ ^{Ca}	c ₁ ^{Ba}	c ₂ ^{Ca}	c ₂ ^{Ba}	c ₂ ^{су марное}	Отдано в раствор м-экв		K
						BaO	CaO	
1	0,39	9,32	0,0	10,43	10,43	-10,43	1,93	—
2	1,41	5,00	1,64	8,71	10,35	+ 1,72	-1,64	0,66
3	1,86	2,86	3,64	7,09	10,73	+ 1,62	-2,00	0,79
4	2,17	1,74	5,18	5,56	10,74	+ 1,53	-1,54	1,34
5	2,34	1,15	6,64	4,17	10,81	+ 1,39	-1,46	1,27
6	2,48	0,76	7,82	3,25	11,07	+ 0,92	-1,18	1,36
7	2,66	0,54	8,50	2,45	10,95	+ 0,80	-0,68	1,42
8	2,67	0,40	9,53	1,78	11,31	+ 0,67	-1,03	1,24
9	2,33	2,21	4,57	5,97	10,54	- 4,19	+4,96	1,38
10	1,33	3,67	3,75	7,42	11,17	- 1,45	+0,82	0,71
11	0,64	4,55	3,85	8,07	11,92	- 0,65	-0,10	0,30
12	0,53	5,01	2,81	8,64	11,45	- 0,57	+1,04	0,32
13	0,32	5,22	2,57	8,99	11,56	- 0,35	+0,24	0,21
14	0,23	5,45	2,21	9,18	11,39	- 0,19	+0,36	0,17
15	0,16	5,53	2,00	9,40	11,40	- 0,22	+0,21	0,14
16	1,02	3,38	5,31	6,30	11,61	+ 3,10	-3,31	0,36
17	1,57	2,15	7,59	4,02	11,61	+ 2,28	-2,28	0,39
18	2,11	1,40	8,77	2,38	11,15	+ 1,64	-1,18	0,41
19	2,32	1,01	10,38	0,83	11,21	+ 1,55	-1,61	0,18
20	2,76	0,88	12,47	—	—	+ 1,89	-2,09	—
21	3,30	0,54	13,02	—	—	+ 0,86	-0,55	—
22	2,31	2,46	9,70	3,29	12,99	- 3,29	+3,32	0,32
23	1,56	3,77	7,70	4,86	12,56	- 1,57	+2,00	0,26
24	0,84	4,51	7,38	5,96	13,34	- 1,10	+0,32	0,15
25	0,57	4,79	6,63	7,56	14,19	- 1,60	+0,75	0,14
26	0,47	5,35	5,70	7,04	12,74	+ 0,52	+0,93	0,09
27	0,38	5,45	4,95	7,41	12,36	+ 0,37	+0,75	0,10
28	0,26	5,58	4,63	7,37	12,00	+ 0,04	+0,32	0,07
29	0,13	5,59	4,63	7,64	12,27	- 0,27	0,0	0,04
30	1,26	3,39	8,83	4,65	13,48	+ 2,59	-4,20	0,19
31	1,89	2,23	12,56	1,98	14,54	+ 2,67	-3,73	0,13
32	2,37	1,47	15,64	0,19	15,84	+ 1,79	-3,69	—
33	1,56	3,08	13,80	2,71	16,50	- 2,52	+1,85	—

$c_2^{\text{Ba}} : c_1^{\text{Ba}} = 11) 1,77; 12) 1,72; 13) 1,72; 14) 1,68; 15) 1,70; 16) 1,86; 17) 1,87; 18) 1,70;$
 19) 0,82; 22) 1,33; 23) 1,29; 24) 1,3; 25) 1,58; 26) 1,13; 27) 1,36.

давшей в довольно глубоком водоеме и не подвергавшейся проветриванию, иными словами, не выходящей из-под уровня воды. В самом деле, c_2 суммарное, как видно из табл. 123, растет, а постоянная Стадникова все время меняет свою величину; соответствующая этой таблице диаграмма 4б показывает, что при втором пермутировании раствором хлористого бария (первая кривая обогащения барием) аргиллит показал большую поглотительную способность, чем при первом пермутировании, и соответствующая кривая сильно сдвинулась влево к оси ординат, круто поднявшись вверх. При втором пермутировании раствором хлористого кальция вторая кривая обеднения барием разошлась с первой кривой обогащения, обнаружив ясный гистерезис. Вторая кривая обогащения аргиллита барием снова сдвинулась к оси ординат. Все это признаки пород, не выходящих из-под уровня воды и не подвергавшихся действию воздуха и прогреванию солнцем.

Совершенно противоположное отношение к пермутированию показывает почва I пласта шахты 8. При первом обогащении барием (опыты 7—10 включительно) кривая переместилась резко вправо и книзу, так как

поглотительная способность породы понизилась; вторая кривая обеднения барием (опыты 11, 12 и 13) также сместилась вправо и вниз относительно первой кривой обеднения; вторая кривая обогащения барием (опыты 13, 14 и 15) опять сместилась вправо и вниз, показывая тем, что поглотительная способность породы все время падает. Все это характерные признаки агрономических почв и глинистых пород, подвергавшихся действию воздуха и солнца. Таким образом, две глины одного и

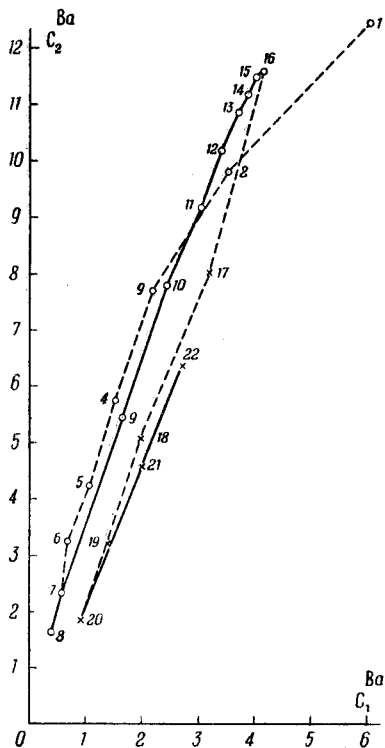


Рис. 50. Почва пласта III шахты I

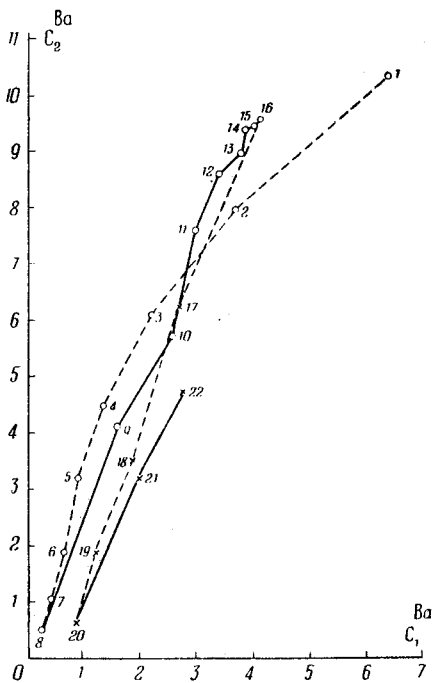


Рис. 51. Кровля пласта III шахты I

того же происхождения показывают различные свойства только потому, что они отлагались и жили в разных условиях. Этот вывод имеет большое научное значение, так как он дает нам право на основании химических характеристик глинистых пород судить не только об условиях их отложения, но и вообще об их прошлой жизни. Теперь нельзя уже объяснять различное поведение почв и кровель угольных пластов только различием их исходного материала, а потому полученные при изучении почвы I пласта шахты 8 и кровли II пласта шахты I (Капитальной) результаты необходимо понимать только так, как это сделано выше.

Таким образом, кровля II пласта шахты I отлагалась вдали от берега на довольно глубоком месте, а почва I пласта шахты 8 — в прибрежной полосе. Этот вывод гармонирует со всеми наблюдениями геологов и говорит о том, что при отложении рассматриваемых кровли и почвы поток трансгрессии двигался с юго-востока или юга, а пресные воды, приносящие кластический материал, вливались с северо-востока; на первый взгляд может показаться даже, что химическое исследование по существу ничего нового в данные геологии не вносит и потому является излишним. Не надо, однако, забывать, что результаты химического исследования позво-

Почва III пласта шахты I Капитальной

№ опыта	Ca ₁	Ba ₁	Ca ₂	Ba ₂	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,33	5,97	0,00	12,46	12,46	-12,46	+1,65	—
2	1,34	3,51	4,27	9,83	14,10	+ 2,63	-4,27	0,88
3	2,03	2,18	7,65	7,71	15,36	+ 2,12	-3,38	0,94
4	2,43	1,48	10,74	5,74	16,48	+ 1,97	-3,09	0,86
5	2,80	1,03	12,97	4,32	17,29	+ 1,42	-2,23	0,91
6	3,06	0,72	14,85	3,27	18,12	+ 1,05	-1,88	0,93
7	3,34	0,55	17,15	2,32	19,47	+ 0,95	-2,30	0,82
8	3,67	0,41	18,52	1,66	20,18	+ 0,66	-1,37	0,80
9	2,78	1,56	13,77	5,44	19,21	- 3,78	+4,75	0,70
10	2,00	2,44	10,77	7,83	18,60	- 2,39	+3,00	0,59
11	1,13	3,07	10,13	9,15	19,28	- 1,32	+0,64	0,34
12	0,71	3,44	9,38	10,22	19,60	- 1,07	+0,75	0,23
13	0,60	3,70	8,17	10,88	19,05	- 0,66	+1,21	0,22
14	0,38	3,90	7,74	11,24	18,98	- 0,36	+0,43	0,14
15	0,32	4,00	7,13	11,53	18,66	- 0,29	+0,61	0,13
16	0,37	4,10	6,56	11,62	18,18	- 0,09	+0,57	0,16
17	1,48	2,77	11,29	8,00	19,29	+ 3,62	-4,73	0,38
18	1,76	1,97	17,70	5,08	22,78	+ 2,92	-6,41	0,25
19	2,89	1,37	19,22	3,15	22,37	+ 1,93	-1,52	0,34
20	3,19	0,95	21,95	1,81	23,76	+ 1,34	-2,73	0,28

Таблица 129

Кровля III пласта шахты I Капитальной

№ опыта	Ca ₁	Ba ₁	Ca ₂	Ba ₂	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,27	6,38	0,00	10,42	10,42	-10,42	+1,35	—
2	1,54	3,67	3,13	8,00	11,13	+ 2,42	-3,13	1,07
3	2,36	2,22	5,36	6,07	11,43	+ 1,93	-2,23	1,49
4	3,47	1,43	4,06	4,47	8,53	+ 1,60	+1,30	2,67
5	2,57	1,56	10,04	3,22	13,26	+ 1,25	-5,98	0,84
6	3,24	0,65	10,42	1,71	12,13	+ 1,51	-0,38	0,82
7	3,70	0,47	11,40	0,98	12,38	+ 0,73	-0,98	0,68
8	3,44	0,33	14,81	0,50	15,31	+ 0,48	-3,41	0,35
9	2,68	1,56	10,02	4,09	14,11	- 3,59	+4,79	0,70
10	1,70	2,56	8,29	5,74	14,03	- 1,65	+1,73	0,46
11	1,11	3,01	6,93	7,67	14,60	- 1,93	+1,36	0,41
12	0,86	3,43	5,43	8,61	14,04	- 0,94	+1,50	0,39
13	0,48	3,75	5,14	9,00	14,14	- 0,39	+1,29	0,22
14	0,32	3,92	4,78	9,37	14,15	- 0,37	+0,36	0,16
15	0,16	4,04	4,78	9,52	14,30	- 0,15	0,00	0,09
16	0,22	4,11	4,10	9,64	13,74	- 0,12	+0,68	0,12
17	1,54	2,73	8,40	6,26	14,66	+ 3,38	-4,30	0,42
18	2,52	1,91	11,17	3,53	14,70	+ 2,73	-2,77	0,42
19	2,88	1,28	14,51	1,88	16,39	+ 1,45	-3,34	0,29
20	3,34	0,89	16,50	0,64	17,14	+ 1,24	-1,99	0,14

ляют более детально читать историю глинистой породы, а вместе с этим и прошлое угольного пласта, что эти результаты дают возможность разгадать рельеф местности в пермское время и его постепенные изменения, т. е. решать вопросы, которых геология еще и не ставила на разрешение.

На основании химических исследований углей IV, III, II и Двойного пластов, а также вмещающих их пород мы должны сказать, что при накоплении растительного материала для IV пласта в районе шахты I (Капитальной) был бугор, а в районе шахты 8 — низина. Когда было пре-

рвано это накопление водной трансгрессией, приносившийся с севера или северо-востока пресными водами кластический материал в значительной мере заполнил низину в районе шахты 8, так что к моменту накопления растительного материала для Двойного пласта шахты 8 и III пласта

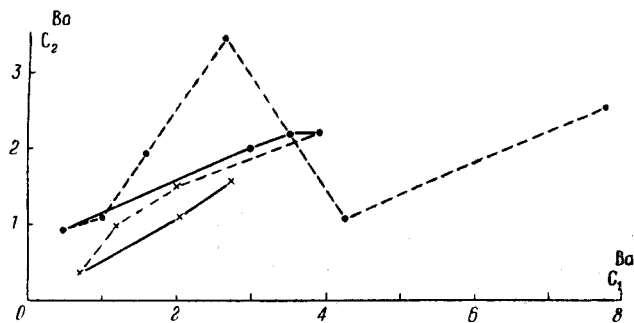


Рис. 52. Почва пласта I шахты 8

шахты I поверхность обоих этих шахтных полей имела почти ровный вид без резкого рельефа, и накопление материала для этих пластов проходило в почти одинаковых условиях. Тем не менее в районе шахты 8 местность была сильнее заболочена, и накопление растительного материала протекало быстрее, что и вызвало окончательное сглаживание рельефа полей шахт I и 8 и даже некоторый подъем поверхности болота в районе шахты 8. Такое толкование результатов химического исследования почв и

Таблица 130

Почва пласта I шахты 8

№ опыта	c_1^{Ba}	c_2^{Ba}	Отдано в раствор м-экв. BaO	$c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$
1	7,76	2,63	-2,63	0,34
2	4,23	1,06	+1,57	0,25
3	2,66	3,42	-2,36	1,28
4	1,65	1,82	+1,6	1,10
5	0,99	1,13	+0,69	1,14
6	0,53	0,97	+0,16	1,83
7	2,25	1,38	-0,41	0,61
8	3,07	1,99	-0,61	0,64
9	3,56	2,18	-0,19	0,61
10	3,85	2,18	0,00	
11	2,06	1,48	+0,7	
12	1,23	0,9	+0,58	
13	0,73	0,29	+0,61	
14	2,07	1,09	-0,80	
15	2,78	1,64	-0,55	

кровель пластов находится в полной гармонии со свойствами углей; эти свойства до настоящего исследования вмещающих угли пород оставались совершенно непонятными.

Таким образом, химическое исследование глинистых осадочных пород позволяет прочесть их историю более детально, чем это было возможно с помощью методов палеонтологии и литологии. Однако применение химического исследования к изучению глинистых пород, слагающих толщи угольных бассейнов и нефтяных месторождений, совершенно невозможно, по крайней мере в широком масштабе, вследствие длительности процесса исследования. Описанные выше исследования почв и кровель уголь-

ных пластов дают нам метод исследования отдельных пород, но они не могут рассматриваться как метод исследования угольных бассейнов и нефтяных месторождений. Чтобы превратить их в такой именно метод, необходимо в сильной степени сократить время, потребное для выполнения этого исследования. Для достижения этой последней цели надо было изучить кинетику процесса пермутирования глинистых пород растворами солей.

Для этих опытов был взят аргиллит из скв. ЮК-4 глуб. 168,0 м. По заключению палеонтолога В. В. Погоревича, этот аргиллит, содержащий *Cancriella*, представляет морское образование; с химической точки зрения он также представляет осадочную породу открытого моря, так как найденный для него коэффициент солености $ENa : ECa$ равен 8,7.

В обычных условиях двумя опытами, из которых один длился 24 часа, а другой 48 часов, была установлена поглотительная способность аргиллита. После этого были поставлены два опыта с разным содержанием бария в растворе; в каждом из этих опытов навеска аргиллита была взята вдвое больше обычной, т. е. 80, и соответственно объем раствора увеличен до 400 мл. Через определенные промежутки из реакционных сосудов после отстаивания пипетировали 50 мл для анализа. Результаты этих опытов приведены в табл. 131.

Таблица 131

№ опыта	Время реакции в часах	Навеска аргиллита в г	Объем раствора в мл	Концентрация раствора в м-экв. на 100 мл		100 г породы поглотили BaO в м-экв.	Содержание BaO в 100 г породы в м-экв.	Количество поглощенного BaO в %
				начальная	конечная			
1	48	40,0	200	9,30	4,43	24,37	24,37	100,00
2	24	40,0	200	9,30	4,47	24,15	24,15	99,1
3	1	80,0	400	9,30	4,57	23,36	23,36	95,85
4	3	80,0	350	4,57	4,45	0,52	23,88	97,99
5	5,5	80,0	300	4,45	4,46	-0,05	23,83	97,94
6	8,5	80,0	250	4,46	4,47	-0,02	23,85	97,87
7	13,5	80,0	200	4,47	4,42	0,24	24,09	98,55
8	24,0	80,0	150	4,42	4,46	-0,19	23,90	98,07
9	1	80,0	400	4,65	1,68	14,85	14,85	98,54
10	3	80,0	350	1,68	1,64	0,17	15,02	99,66
11	7	80,0	300	1,64	1,65	-0,03	14,99	99,47
12	24	80,0	250	1,65	1,33	0,08	15,07	100,00

Как видно из чисел таблицы, поглотительная способность этой породы выражается высоким числом — 24,37 м-экв. на 100 г породы (опыт 1); практически то же число (24,15) получилось и при втором опыте, длившемся 24 часа; первое число было принято за 100; полученный в опытах 2—8 включительно числа для поглотительной способности аргиллита выражены в процентах от наибольшей величины 24,37. Найденные для разбавленного раствора числа (опыты 9—12) выражены также в процентах от максимальной величины (15,07), полученной в опыте 12, длившемся 24 часа.

Приведенные результаты показывают, что практически пермутирование глинистых пород раствором хлористого бария заканчивается в течение первых трех часов при периодическом ручном взбалтывании в течение полутора часа; тем более процесс закончится в течение трех часов при непрерывном механическом взбалтывании. Таким образом, продолжительность опыта пермутирования глинистых пород хлористым барием может быть сокращена в 10—20 раз без риска внести существенные изменения в ход кривых обогащения и обеднения барием; это сокращение делает возможным применение этого метода для решения геологических вопросов.

Глава XI

ЖИЗНЬ АРГИЛЛИТА

из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м

Изложенные в предыдущих двух главах результаты исследования ар-гиллита из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м указывали направление даль-нейших исследований и настоятельно требовали изучения влияния более высоких концентраций на ход кривых обогащения и обеднения катионами (Ва и Са) этой глинистой породы. Данные табл. 89 и в особенности соот-ветствующая диаграмма показывали со всей убедительностью, что в этой глинистой породе химические процессы протекают не только своеобразно, но вопреки всем установившимся в химии представлениям.

Отмеченная на предыдущих страницах способность глинистой породы сопротивляться повышению или понижению концентрации катиона в рас-творе за известный предел уже служит достаточным основанием для та-кого вывода; ход же кривой обогащения барием после прибавления к аргиллиту двойного объема (100 мл вместо 50) раствора хлористого ба-рия является настолько неожиданным, настолько поражающим, что по-лученные числа невольно вызывают сомнения даже у исследователя, сделавшего в течение нескольких лет подряд до 5000 определений бария в виде сульфата, и требуют новой проверки. В самом деле, согласно на-шим обычным представлениям, после прибавления двойного объема рас-твора хлористого бария и связанного с этим резкого повышения concentra-ции бария в растворе над аргиллитом кривая обогащения барием могла несколько сдвинуться вправо, но в то же время она должна была резко подняться вверх, в действительности же она переместилась очень резко вправо и книзу, а затем повторила этот ход с более резким наклоном вниз. Это явление представляло столь большой интерес, рисовало настоль-ко заманчивые перспективы, что уже в силу одного этого сама собой воз-никла необходимость более детального изучения влияния повышенных концентраций бария на изменения, происходящие в глинистой породе.

Одновременно возникала необходимость изучить течение процессов отдачи глиной в раствор и поглощения из раствора катионов при более слабых концентрациях, чем применявшиеся во всех предыдущих опытах, так как не было никакой уверенности в том, что децинормальный раствор хлористого бария не депрессирует поглотительную способность глинистой породы при первой же обработке. Результаты этих опытов излагаются в настоящей главе.

Все описанные выше исследования дают достаточно оснований для нижеследующих вопросов.

При реакциях глинистой породы с растворами соли ($BaCl_2$ или $CaCl_2$) происходит поглощение одного катиона и выделение в раствор другого или других; но этот процесс не представляет собой реакции обмена в обычном ее понимании химиками; здесь имеют место два независимых процесса — поглощение одного катиона из раствора и выделение другого в раствор.

Если бы в этом случае происходил обмен катионами, то: а) постоянно наблюдалась бы эквивалентность между количествами поглощенного и выделенного катиона, а между тем это бывает только в очень редких случаях; б) кривые обогащения и обеднения породы одним катионом повторяли бы соответствующие кривые для другого катиона, но это не было констатировано ни в одном случае; в) процесс этот подчинялся бы уравнению обмена Стадникова, чего не удалось наблюдать ни в одном опыте с глинистой породой из скв. К-32; г) влияние нагревания породы сказывалось бы одинаковым образом как на поглощении бария, так и на поглощении кальция, а между тем оно сильно меняет самый характер поглощения бария и едва заметно влияет на количество поглощенного кальция, не меняя хода этого поглощения; д) сильное повышение концентрации раствора хлористого бария оказывает влияние на величину и характер поглощения бария, но почти не меняет хода поглощения кальция, повышение же концентрации раствора хлористого кальция не влияет на характер поглощения хлористого бария.

Из сказанного следует, что: 1) все положения и выводы почвоведов (Вагелер, Гедройц, Антипов-Каратаев и др.) и химиков (Паули) относительно реакций обмена катионами в глинах и почвах неверны и требуют коренного пересмотра; 2) все учение о поглощении коллоидами (гелями) растворенных веществ, сведенное Фройндлихом к поверхностным и капиллярным явлениям, в основе своей несостоятельно и должно быть изменено на основании результатов новых экспериментальных исследований; 3) примененные до сих пор методы исследования явлений сорбции гелями растворенных веществ и реакций обмена у коллоидов не пригодны для указанных целей и должны быть заменены новыми, способными раскрыть сущность протекающих здесь процессов.

Описываемые ниже опыты не только подтвердили все эти заключения, но позволили пойти дальше и признать, что процессы в коллоидах протекают совершенно своеобразно.

Аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м подвергался поочередному действию растворов хлористого бария и хлористого кальция, причем в отличие от предыдущих опытов каждый раз после снятия 100 мл равновесного раствора прибавлялось либо 100 мл раствора хлористого бария, либо такой же объем раствора хлористого кальция. Сначала к 40 г измельченного аргиллита было прилито 200 мл 0,1н раствора хлористого бария (8,0120 г ВаО в 1 л), и смесь взбалтывалась два дня при комнатной температуре; после этого было снято 100 мл отстоявшегося раствора и добавлено 100 мл воды; в опыте 3 прилито 100 мл раствора хлористого бария. В опыте 4 вместо снятых 100 мл отстоявшегося равновесного раствора прилито 100 мл раствора хлористого кальция; так повторялось до опыта 10; во время этих опытов содержание бария в породе падало, а содержание поглощенного кальция росло; графически — точки бария ложились на падающую ветвь кривой, а точки кальция — на восходящую. Результаты опытов даны в табл. 132.

Необходимо отметить, что уже в опыте 8 весь поглощенный аргиллитом барий был отдан в раствор; тем не менее в опыте 9 еще перешло в раствор 1,02 м-экв. бария; таким образом порода поглотила бария несколько больше, чем было зарегистрировано анализами после каждого из первых трех опытов. Отнести эту разницу (1,02 м-экв.) за счет ошибок анализа нельзя, так как последние никогда не достигали такой величины; очевидно, эта разница возникла вследствие неизбежных ошибок опыта, так как раствор остается над породой после снятия 100 мл в течение часа, пока происходит работа с другими породами и приливание новых объемов воды или раствора соли. Уже давно автором было показано, что при рас-

смаатривании условий равновесия в системе черный анилин и раствор кислоты надо принимать во внимание не концентрации, а всю массу действующих веществ; вследствие этого равновесный раствор, установившийся над аргиллитом в течение двух дней, после снятия 100 мл не будет уже находиться в равновесии с породой. Так как аргиллит, как показывают согласно все опыты, при разбавлении раствора (т. е. при уменьшении массы реагирующей соли) не отдает катиона в раствор, а, наоборот, поглощает, то, следовательно, процессы такого характера протекают и в течение того часа, когда над аргиллитом остается половинный объем равновесного раствора, т. е. уменьшенная вдвое масса реагирующей соли. Так как в коллоидах процессы поглощения протекают главным образом в течение первого часа, а в аргиллите, кроме того, эти процессы протекают необратимо, то часть поглощенного катиона ускользает от регистрации, что и приводит к указанному расхождению чисел.

В опыте 10 после снятия 100 мл равновесного раствора прилито 100 мл раствора хлористого бария; так повторялось до опыта 14.

В опытах 14 и 15 прибавляли по 100 мл раствора хлористого кальция. В опытах 16 и 18 приливался раствор хлористого бария, в опыте 19—раствор хлористого кальция, в опытах 20 и 22 — раствор хлористого бария.

В этих первых 22 опытах бросается в глаза следующее обстоятельство: до опыта 10 включительно суммарное c_2 (сумма поглощенных аргиллитом катионов) все время растет, как это наблюдалось во всех опытах, описанных в предыдущих главах; в опытах 11 и 12 суммарное c_2 резко уменьшилось, в опыте 14 немного снова повысилось и дальше до опыта 23 включительно не менялось, показывая лишь небольшие и притом неправильные колебания около средней величины (14,68). Это значит, что во время указанных опытов в аргиллите не происходило накопление кальция, имевшее место во всех сериях опытов, описанных в предыдущей главе и проведенных не только с аргиллитами, но и с различными почвами. Это показывает, что аргиллит под влиянием крепких растворов хлористого бария утратил способность к некоторым реакциям поглощения кальция, переходившего в перемутуемое состояние. Такое заключение подтверждается и числами, полученными в тех же опытах для c_2^{Ca} . Рассмотрение чисел для содержания бария в аргиллите (c_2^{Ba}) показывает, что, начиная с опыта 10, порода поглощает бария меньше, чем в первых трех опытах, несмотря на то, что концентрация хлористого бария в растворе не только достигает прежней наибольшей величины (8,45), но и превышает ее (9,68 м-экв. в 100 мл. в опыте 13, 9,41 — в опыте 22) Таким образом, вопреки обычным химическим представлениям, при повышении концентрации бария в растворе за определенный предел количество поглощенного аргиллитом бария резко падает, крепкий раствор хлористого бария депрессирует способность аргиллита поглощать барий; вернее говоря, крепкие растворы хлористого бария в сильной степени депрессируют реакции, свойственные коллоидам, главным образом реакции ритмического поглощения; остается только одна реакция обмена катионами. И действительно, в опытах 12 и 13, несмотря на повышение концентрации хлористого бария в растворе, порода не поглощает бария и c_2^{Ba} практически не меняется; не меняется также и c_2^{Ca} разница между количествами поглощенных и отданных в раствор катионов в этих опытах лежит почти в пределах ошибок опытов. Следовательно, когда аргиллит отдал в раствор весь имевшийся в нем перемутуемый кальций, реакция обмена прекратилась, барий перестал поглощаться, а кальций выделяться.

Аргиллит скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м; пакет R, горизонт RA, морская фауна;
начало опытов 8/1 1947 г., конец 18/VII 1947 г.; $ENa:ECa=2,48$

№ опыта	Ca ₁	Ba ₁	Ca ₂	Ba ₂	c ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,57	8,45	—	9,95	9,95	-9,95	+2,86	—
2	0,41	4,04	—	10,88	10,88	-0,93	+0,64	—
3	0,51	6,94	—	12,40	12,40	-1,52	+1,50	—
4	2,21	4,25	5,34	8,51	13,85	+3,89	-5,34	0,820
5	3,49	2,69	8,59	5,69	14,28	+2,82	-3,25	0,860
6	4,40	1,61	10,45	4,37	14,82	+1,32	-1,86	1,140
7	4,90	1,11	12,09	2,86	14,95	+1,51	-1,64	1,040
8	4,66	1,15	16,16	0,00	16,16	+3,91	-4,07	—
9	5,10	0,78	17,46	0,00	17,46	+1,02	-1,30	0,180
10	3,16	4,83	14,42	3,92	18,34	-3,92	+3,04	0,170
11	1,87	7,32	7,99	5,50	13,49	-1,58	+6,43	0,078
12	1,01	8,92	7,60	5,33	12,93	+0,17	+0,39	0,046
13	0,60	9,68	7,14	5,35	12,49	-0,02(?)	+0,46	0,070
14	2,33	5,49	12,14	2,12	14,26	+3,23	-5,00	—
15	3,56	3,26	15,32	0,00	15,32	+2,58	-3,18	—
16	2,21	6,42	13,14	2,18	15,32	-2,18	+2,18	0,060
17	1,39	8,18	11,71	3,43	15,14	-1,25	+1,43	0,050
18	0,93	9,14	10,57	4,32	14,89	-0,89	+1,14	0,040
19	2,55	5,17	13,34	1,33	14,67	+2,99	-2,77	0,050
20	1,65	7,49	11,44	2,83	14,37	-1,60	+1,90	0,056
21	1,19	8,71	9,65	4,22	13,87	-1,29	+1,79	0,059
22	0,79	9,41	8,69	5,07	13,76	-0,85	+0,93	0,049
23	2,61	5,26	12,87	2,28	15,15	+2,79	-4,18	0,087
24	3,76	3,07	15,85	0,11	15,96	+2,17	-2,98	—
25	4,67	1,99	17,12	0,00	17,12	+2,29	-1,27	—
26	2,63	5,66	15,66	2,77	18,43	-2,77	+1,46	0,082
27	1,75	7,73	13,48	4,39	17,87	-1,62	+2,18	0,074
28	0,82	9,10	13,76	4,32	18,08	+0,07	-0,28	0,030
29	0,74	9,48	12,12	5,78	17,90	-1,46	+1,64	0,037
30	2,96	5,40	14,44	2,51	16,95	+3,27	-2,32	0,096
31	3,80	3,17	18,08	0,16	18,24	+2,35	-3,64	0,011
32	2,07	3,93	17,22	1,49	18,71	-1,33	+0,86	0,046
33	1,19	4,41	16,47	2,33	18,80	-0,84	+0,75	0,040
34	0,77	4,63	15,58	3,27	18,85	-0,94	+0,89	0,035
35	0,50	4,80	15,01	3,90	18,91	-0,63	+0,57	0,027
36	0,40	4,88	14,26	4,55	18,81	-0,65	+0,75	0,026
37	0,36	4,90	13,47	5,30	18,77	-0,75	+0,79	0,029
38	2,18	3,25	18,88	1,28	20,16	+4,02	-5,47	0,045
39	3,57	2,17	21,72	0,00	21,72	+2,71	-2,84	—
40	1,89	3,43	21,22	1,35	22,57	-1,35	+0,50	0,034
41	1,21	4,00	19,86	2,96	22,82	-1,61	+1,36	0,045
42	0,70	4,48	19,47	3,59	23,06	-0,63	+0,39	0,030
43	0,51	4,75	18,61	4,14	22,75	-0,55	+0,86	0,025
44	0,38	4,84	18,00	4,86	22,86	-0,72	+0,61	0,021
45	0,29	4,90	17,46	5,50	22,96	-0,64	+0,54	0,018
46	0,24	4,97	17,00	5,94	22,94	-0,44	+0,46	0,017
47	0,23	4,96	16,46	6,62	23,08	-0,68	+0,54	0,019
48	1,95	3,39	22,53	2,09	24,62	+4,53	-6,07	0,054
49	2,07	2,07	24,67	0,21	24,88	+1,88	-2,14	0,009
50	2,31	1,29	25,90	0,00	25,90	+1,31	-1,23	—
51	1,50	2,85	24,19	2,05	26,24	-2,05	+1,71	0,044
52	0,91	3,76	23,37	3,42	26,79	-1,37	+0,82	0,035
53	0,59	4,34	22,69	4,18	26,87	-0,76	+0,68	0,025
54	0,47	4,63	21,83	4,93	26,76	-0,75	+0,86	0,023
55	0,30	4,81	21,53	5,50	27,03	-0,57	+0,30	0,016
56	0,30	4,89	20,78	6,13	26,92	-0,63	+0,75	0,019
57	0,21	5,00	20,46	6,44	25,90	-0,31	+0,32	0,014
58	0,19	5,02	20,03	6,86	26,89	-0,42	+0,43	0,013
59	0,93	3,05	23,49	4,15	27,64	+2,71	-3,46	0,054

Таблица 132 (продолжение)

№ опыта	c_1^{Ca}	c_1^{Ba}	c_2^{Ca}	c_2^{Ba}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
60	1,43	2,01	26,29	1,72	28,01	+2,43	-2,80	0,046
61	1,87	1,34	28,13	0,06	28,19	+1,66	-1,84	—
62	1,30	2,89	26,31	2,02	28,33	-1,96	+1,82	0,034
63	0,76	3,83	25,77	5,11	30,88	-3,09	+0,54	0,033
64	0,49	7,01	25,23	5,77	31,00	-0,66	+0,54	0,016
65	0,31	8,61	24,87	6,36	31,23	-0,59	+0,36	0,009
66	0,22	4,19	24,16	6,94	31,10	-0,58	+0,71	0,015
67	0,10	2,01	24,16	7,36	31,52	-0,42	0,00	0,015
68	0,08	0,98	24,02	7,50	31,52	-0,14	+0,14	0,025
69	0,05	0,48	—	7,50	31,52	0,00	0,00	—
70	2,71	1,41	22,81	1,66	24,47	+5,84	+1,21	—
71	1,14	0,54	22,92	2,47	25,46	-0,81	-0,11	—
72	0,00	0,21	23,21	2,80	26,12	-0,33	-0,29	—
73	0,10	1,87	22,82	7,02	29,84	-4,22	+0,50	0,116
74	0,03	3,29	—	8,29	—	-1,27	0,000	—
75	0,00	4,16	—	8,77	—	-0,48	—	—
76	0,00	4,58	—	9,32	—	-0,55	—	—
77	0,00	4,81	—	9,76	—	-0,44	—	—
78	0,00	4,98	—	9,97	—	-0,21	—	—
79	0,00	5,01	—	10,42	—	-0,45	—	—
80	0,77	3,07	26,30	7,61	33,91	+2,81	-3,48	0,073
81	1,41	1,94	28,50	5,59	34,09	+2,02	-2,20	0,142
82	1,80	1,45	30,37	3,18	33,55	+2,41	-1,87	0,130

Однако более убедительным доказательством протекания в системе одной лишь реакции обмена является тот не вызывающий никаких сомнений факт, что в опытах 13—22 постоянная уравнения Стадникава K перестает меняться и показывает лишь неправильные колебания около средней величины (0,053); в связи с этим в опытах 12—22 количество поглощенного бария почти эквивалентно количеству отданного в раствор кальция и наоборот. Ниже на кривых мы увидим, что в этот как раз период процесс оказывается обратимым, и восходящие ветви кривых почти налегают на нисходящие.

Отвечающая опыту 22 точка H все же значительно сместилась вправо-вверх относительно точки F , что указывает на наступившие изменения в аргиллите. Числа табл. 132 говорят о том же; c_2 суммарное начинает расти, эквивалентность между поглощенными и выделяемыми катионами нарушается, и постоянная уравнения Стадникава резко меняет свою величину; эти явления продолжаются до опыта 32 и показывают, что протекавшие в аргиллите процессы обмена катионами снова осложнились реакциями, депрессированными крепкими растворами хлористого бария; аргиллит, отравленный вначале крепкими растворами хлористого бария и сохранивший в результате этого отравления одну лишь способность к реакциям обмена катионами, начинает после опыта 22 оправляться от нанесенного удара и приобретает способность к реакциям ритмической сорбции. Однако это выздоровление аргиллита протекает очень медленно, и ясно наметившийся гистерезис кривых обогащения и обеднения барием очень слабо увеличивает диапазон расхождения; в то же время кривые эти очень медленно сдвигаются вверх и влево.

Чтобы показать, однако, что аргиллит еще способен к выздоровлению, концентрация хлористого бария в растворе была резко уменьшена в опыте 32: вместо 100 мл раствора хлористого бария было прибавлено 50 мл этого раствора и 50 мл воды. После этого c_2 суммарное начало правильно и довольно быстро возрастать, эквивалентность между поглощенными и

выделенными катионами резко нарушилась, постоянная K начала опять менять свою величину и от времени до времени показывать резкие скачки.

Концентрации раствора хлористого кальция в этих опытах поддерживались на прежних уровнях, т. е. после снятия 100 мл равновесного раствора продолжали прибавлять по 100 мл раствора хлористого кальция. Так продолжалось до опыта 59, когда прибавляемый раствор хлористого кальция разбавлялся уже вдвое: 50 мл раствора хлористого кальция и 50 мл воды. При этом не было обнаружено какого бы то ни было влияния концентрации хлористого кальция на характер поглощения бария.

В опыте 64 снова была увеличена концентрация бария в растворе над аргиллитом; вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливалось 100 мл раствора хлористого бария; при этом поглощательная способность аргиллита по отношению к барию резко упала — 0,66 м-экв. вместо 3,09 в предыдущем опыте; одновременно c_2 суммарное перестало расти.

В опыте 66 равновесный раствор был разбавлен вдвое водой (вместо снятых 100 мл раствора прибавлено 100 мл воды); порода продолжала поглощать барий из раствора вследствие ритмической сорбции согласно уравнению

$$c_2 = K(c'_1 + c_1^n \dots + c_1^n),$$

как это видно из сопоставления:

№ опыта	c_1	c_2 найд.	K	c_2 вычисл.
66	4,19	0,58	0,14	—
67	2,01	1,00	—	0,86
68	0,98	1,14	—	1,01

В опыте 70 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прилито 100 мл 6%-ного раствора поваренной соли; порода отдала в раствор большую часть бария, но не весь; 1,66 м-экв. этого катиона осталось в породе; кальция же аргиллит выделил очень мало: 1,21 м-экв. из 22,8 поглощенных в предыдущих опытах; таким образом, почти весь поглощенный аргиллитом кальций перешел в перемутуемое состояние.

При двух последующих разбавлениях водой равновесного раствора (опыты 71 и 72) порода поглощала барий из раствора согласно вышеприведенному уравнению ритмического поглощения, причем это поглощение при более слабых концентрациях бария в растворе было заметно больше, чем в предыдущих опытах разбавлений (предшествующее сопоставление), как это видно из нижеприведенных данных:

№ опыта	c_1	c_2 найд.	K	c_2 вычисл.
71	0,54	0,81	1,5	—
72	0,21	1,14	—	1,125

В опыте 73 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прибавлено 50 мл раствора хлористого бария и 50 мл воды; такая же обработка продолжалась до опыта 79 включительно, причем содержание в породе поглощенного бария достигло 10,42 м-экв.

В опыте 80 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прилито 50 мл раствора хлористого кальция и 50 мл воды; такая же обработка повторена в следующих двух опытах, и затем серия была закончена; во время последних трех опытов барий естественно переходил в раствор, а кальций поглощался.

Все полученные в этой серии опытов результаты представлены на диаграмме (рис. 53), где кривые обогащения аргиллита барием обозначены

сплошными линиями, а кривые обеднения (нисходящие ветви) — пунктирными.

В первых трех опытах концентрация бария в растворе достигла 6,94 м-экв. в 100 мл, а содержание бария в аргиллите — 12,40 м-экв. (точка *A* диаграммы).

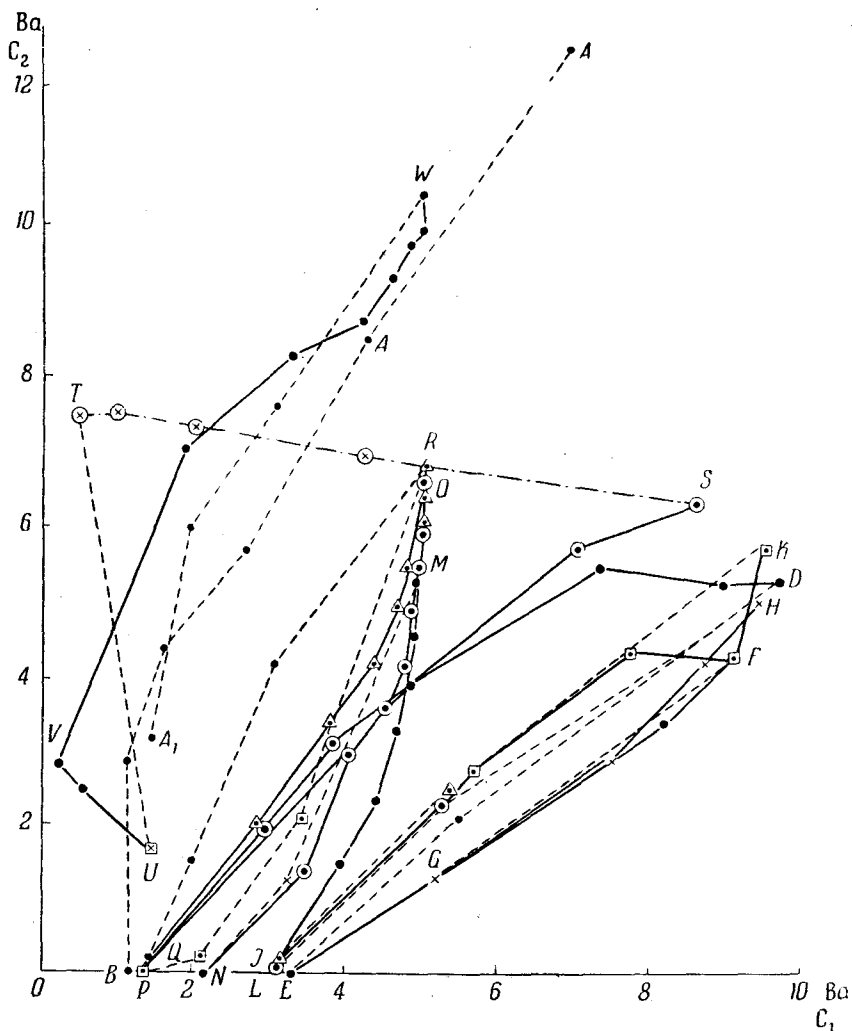


Рис. 53. Аргиллит скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м

При прибавлении растворов хлористого кальция аргиллит по пунктирной линии перешел в точку *B* на оси абсцисс, т. е. отдал в раствор весь барий при значительной концентрации этого катиона в растворе (1,15 м-экв.).

Из точки *B* при приливании раствора хлористого бария (100 мл) аргиллит по сплошной линии через простые точки перешел в точку *D*; замечательно, что в последних двух опытах аргиллит не поглощал бария из раствора, несмотря на сильное повышение концентрации этого катиона в растворе.

Из точки *D* по пунктирной линии аргиллит перешел в точку *E* на оси абсцисс и отдал, таким образом, весь поглощенный им барий при высокой

концентрации хлористого бария в растворе (3,26 м-экв.); следовательно, при действии крепких растворов хлористого бария аргиллит показывает тенденцию поглощать все меньше и меньше бария, а при действии растворов хлористого кальция — быстро отдавать барий в раствор.

Эта тенденция ярко проявилась и в следующих опытах, когда аргиллит из точки *E* по сплошной линии перешел в точку *F*, отклонившись вправо и книзу от кривой *DE*; при тех же концентрациях хлористого бария в растворе он поглощал значительно меньше бария.

Из точки *F* по пунктирной линии через точки с крестами аргиллит перешел в точку *G*, обозначенную крестом, почти налегая на кривую *EF*. Из точки *G* по сплошной линии через точки с крестами аргиллит перешел в точку *H*, показав при этом тенденцию отклонения вверх и влево, т. е. при тех же концентрациях в растворе поглощать больше бария.

Из точки *H* по пунктирной линии через точку в кружке аргиллит попадает в точку в кружке *J*; в этом случае нисходящая ветвь кривой совершенно ясно отклонилась влево и вверх от восходящей ветви, образовав гистерезис.

Из точки *J* по сплошной зигзагообразной линии через точку в квадратах аргиллит переходит в точку *K*, а оттуда через точки в треугольниках по пунктирной линии в точку *L*; в этом случае аргиллит снова почти утрачивает способность отдавать и поглощать барий по закону гистерезиса; нисходящая и восходящая ветви совпадают почти на всем протяжении.

Становилось ясно, что аргиллит как бы старается восстановить депрессированную крепким раствором хлористого бария способность отдавать и поглощать барий по закону гистерезиса, но ему это дается очень трудно; показав ясно гистерезис между точками *GHI*, аргиллит снова почти утратил эту способность между точками *JKL*.

Чтобы доказать наличие такого стремления у аргиллита, решено было перейти к более слабым растворам хлористого бария и после снятия 100 мл равновесного раствора приливать 50 мл раствора хлористого бария и 50 мл воды. После этого аргиллит по сплошной линии из точки *L* перешел в точку *M*, причем новая восходящая ветвь резко поднялась вверх и отклонилась влево по направлению к оси ординат; аргиллит при более низких концентрациях поглощает больше бария, чем при высоких.

Из точки *M* по пунктирной линии через точку с крестом аргиллит переместился в точку *N*; нисходящая ветвь заметно разошлась с восходящей, и явление гистерезиса снова обнаружилось вполне ясно. Необходимо иметь в виду, что в этом туре опытов, так же как в предыдущих и двух следующих, концентрация хлористого кальция в растворе была высока (каждый раз приливалось по 100 мл), что вызывало большую отдачу бария аргиллитом и, как результат этого, медленное падение концентрации бария в растворе; вследствие обоих этих причин нисходящая ветвь резко падала вниз, и область гистерезиса заметно сокращалась; тем не менее гистерезис ясно обнаруживался в тех случаях, когда аргиллит начинал оправляться после отравления крепкими растворами хлористого бария и особенно после перехода к более слабым растворам. Необходимо напомнить, что направление восходящей и нисходящей ветвей не единственный признак гистерезиса; об этом говорят также величины постоянной *K* уравнения Стадника и суммарное c_2 .

Из точки *N* по сплошной линии через точки в кружках аргиллит перешел на предыдущую восходящую ветвь и поднялся до точки *O*, откуда по пунктирной линии через точки в квадратах опустился до точки *P*.

Из точки *P* по сплошной линии через точки в треугольниках аргиллит перешел на предыдущую восходящую ветвь и поднялся до точки *R*, откуда по пунктирной линии через простые точки он пришел в точку *Q*; здесь уже гистерезис не может вызывать сомнений.

В следующем туре опытов, когда аргиллит из точки *Q* по сплошной линии через точки в кружках перешел в точку *S*, при первых двух опытах (нижние две точки) вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливалось 50 мл раствора хлористого бария и 50 мл воды, а при следующих двух (верхние две точки) — 100 мл раствора хлористого бария; поэтому в последних двух опытах восходящая ветвь, направлявшаяся вначале на предыдущие восходящие ветви, резко уклонилась вправо и книзу, так как поглощение бария вследствие отравления крепким раствором уменьшилось, а концентрация в растворе, естественно, возростала быстрее.

Из точки *S* по цепеобразной линии через точки с крестами в кружках аргиллит перешел в точку *T*, поглощая при разбавлении равновесных растворов водой небольшие количества бария вследствие ритмической сорбции.

Из точки *T* под действием 3%-ного раствора хлористого натрия аргиллит перешел в точку *U*, причем выделил в раствор почти весь барий, за исключением 2,80 м-экв., которые утратили способность пермутироваться раствором хлористого натрия.

После двукратного разбавления водой равновесных растворов аргиллит перешел в точку *V*, поглощая небольшие количества бария вследствие ритмической сорбции, а оттуда по сплошной линии через простые точки вследствие приливания вместо снятых 100 мл равновесного раствора 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария поднялся в точку *W*.

Из точки *W* по пунктирной линии через простые точки аргиллит перешел в точку *A*₁ вследствие систематического приливания в каждом опыте 50 мл раствора хлористого кальция и 50 мл воды вместо снятых 100 мл равновесного раствора. Нисходящая ветвь *WA*₁ приняла направление, характерное для довольно сильно проветренной почвы (почва Инты — см. главу X). Таким образом, крепкие растворы хлористого бария действуют на глинистые породы аналогично проветриванию и прогреванию их солнцем. Влияние повышения концентрации в растворе хлористого бария на ход поглощения этого катиона аргиллитом приводит к весьма важным заключениям.

I. Если бы процессы поглощения растворенных веществ во всех случаях подчинялись законам физики и химии, то кривая поглощения бария после резкого повышения в растворе концентрации этого катиона обязательно поднялась бы вверх *минимум* на ту высоту, на которую она поднималась при слабых концентрациях; она могла бы значительно сдвинуться вправо и пересечь соответствующую кривую для более слабых концентраций, но более высоким концентрациям в растворе отвечало бы и более высокое содержание бария в породе или, в крайнем случае, если бы был достигнут предел поглощения, осталось бы на одном самом высоком уровне; в действительности мы наблюдаем обратное.

II. Если бы процессы поглощения бария аргиллитом протекали по совершенно особым законам, нам еще неизвестным, но не так, как протекают этого рода

процессы в живых организмах (ритмичность), то не наблюдались бы явления приспособления к изменению внешних условий существования глинистой породы, не было бы противодействия с ее стороны стремлению экспериментатора повысить или понизить концентрацию раствора за известный предел, какое явление отмечалось уже в девятой главе и еще раз будет отмечено в настоящей; не замечалось бы также совершенно ясное усилие породы после отравления крепким раствором хлористого бария восстановить прежний характер поглощения катиона по закону гистерезиса не только при более низких концентрациях, но и при высоких; мы бы наблюдали здесь правильный и систематический ход понижения способности аргиллита поглощать барий из раствора при повторении процессов обогащения и обеднения, как это имеет место при процессах старения геля под влиянием нагревания (этот же аргиллит — см. предыдущую главу) или одновременного прогревания солнцем и выветривания (почвы — там же); следовательно, старение и отравление — различные процессы, хотя отравление при повторении действия отравляющих растворов может привести к тому же результату, как и нагревание (ср. кривые для этого аргиллита после нагревания в предыдущей главе и последние две ветви после отравления — восходящую сплошную VW и нисходящую пунктирную WA_1). Различие между этими процессами сказывается еще и в том, что старение и связанное с ним изменение характера поглощения аргиллитом бария из раствора протекают непрерывно в одном направлении, причем возврата к прошлому в этих случаях не бывает; отравление может быть неполным, и возвращение геля к прежней жизни, к прежнему характеру поглощения катионов из раствора, т. е. выздоровление, возможно; совокупность всех этих процессов может быть охвачена только словом «жизнь». Эти два положения неизбежно влекут за собой другие важные выводы¹.

III. Если процессы поглощения и выделения глиной катионов не подчиняются закону действия масс, закону концентраций и отнюдь не представляют собой реакции обмена с неизбежной эквивалентностью между выделенным и поглощенным катионом, а являются сложной комбинацией реакций обмена с ритмическими сорбцией и отдачей в раствор катионов, то все выводы теоретического характера (Гапон), основанные на допущении: 1) обратимости процессов обмена в коллоидах, 2) подчинения их закону действия масс и 3) эквивалентности между поглощенными и выделенными в раствор катионами, необходимо признать в основе своей ошибочными и потому не имеющими значения.

IV. Обычный метод установления обратимости процессов сорбции и обмена у коллоидов совершенно недостаточен для решения этой задачи, так как он ука-

¹ Издательство АН СССР считает необходимым отметить, что принятое автором в XI главе деление природы на мертвую (мир кристаллоидов) и живую (мир коллоидов), а также его утверждения, что ряд процессов, протекающих в глинистых породах, может быть отнесен к явлениям, характеризующим живое вещество, не соответствуют установленным в биологической науке определениям живого и неживого.

зывает, да и то лишь при сравнительно грубых определениях, на обратимость процесса в данный момент жизни коллоида, или иначе, в данном его состоянии, или еще иначе, в момент нахождения коллоида в данной точке на кривой обогащения или обеднения катионом; но этот метод не может обнаружить необратимость всех химических процессов в гелях.

V. Изучение процессов обмена в коллоидах (глинах, почвах и т. д.) с одной навеской при немногих опытах (Антипов-Каратаев), а тем более с разными навесками совершенно не раскрывает всей картины этих процессов и дает лишь ложное о них представление; поэтому такого рода исследования также не имеют значения.

VI. Самым же важным и притом поражающим своей неожиданностью выводом является признание необходимости полной перестройки всей физиологии, которая до сих пор базировалась на основных законах химии, оказавшихся совершенно неприложимыми к коллоидам, из которых построены все живые организмы, и пользовалась методами исследования, оказавшимися совершенно недостаточными для изучения этого рода процессов.

VII. При изучении реакций коллоидов необходимо прежде всего установить, с каким коллоидом придется иметь дело, так как в зависимости от этого надо будет выбирать те или другие методы исследования; среди же коллоидов (гелей) необходимо различать мертвые коллоиды (черный анилин, гуминовые кислоты, крахмал), у которых процессы сорбции и обмена подчиняются обычным химическим законам (А. В. Раковский и Г. Л. Стадников), живые коллоиды (некоторые глины, белки), у которых те же процессы протекают совершенно своеобразно, и, наконец, коллоиды более или менее состарившиеся (почвы), занимающие в этом отношении промежуточное положение между первыми двумя видами.

Поглощение кальция аргиллитом в этой серии опытов в общем шло так же, как и в описанных выше сериях: кальций непрерывно накапливался в аргиллите, и его содержание в конце опытов достигло высокой цифры (30,4 м-экв. на 100 г породы). В связи с этим восходящие и нисходящие ветви кривых постепенно смещались вверх и влево к оси ординат. Замечательно, что в тот период (начало серии), когда способность поглощать барий путем ритмической сорбции была сильно депрессирована у аргиллита и явление гистерезиса временно исчезло, поглощение кальция также протекало отлично от такого же процесса в предшествующих сериях опытов. Явление гистерезиса не было заметно даже в слабой степени, а у кривых (рис. 54А и 54Б) обнаружилась совершенно ясная тенденция перемещаться вправо и книзу — ветви *DE* (восходящая), *EF* (нисходящая), *FG* (восходящая), *GH* (нисходящая) и *HJ* (восходящая).

Однако когда растворы хлористого бария над аргиллитом сделались более слабыми и порода начала выздоравливать, между нисходящей ветвью *JK* и восходящей *KL* обнаружился гистерезис, хотя и в слабой форме; между нисходящей ветвью *LM* и восходящей *MN* гистерезис выражен ясно и несколько своеобразно; в третьей точке (в квадрате) кривая резко уклонилась влево и затем почти вертикально пошла вниз, в точку *M*, а восходящая ветвь *MN* пошла сначала вправо от нее, а затем пересекла ее между первыми двумя точками.

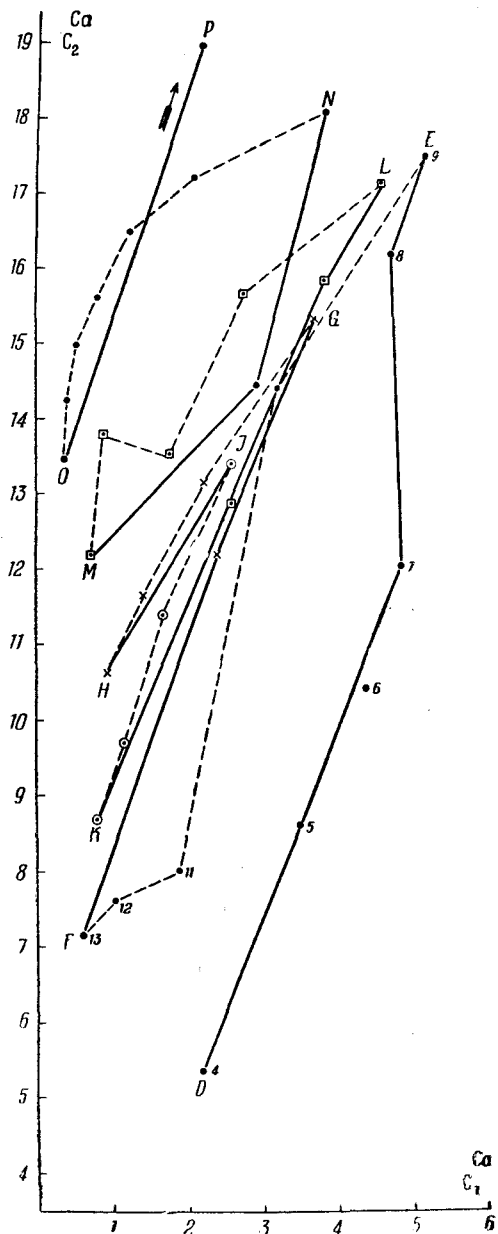


Рис. 54Б. Аргиллит скв. К-32
глуб. 154,0—154,5

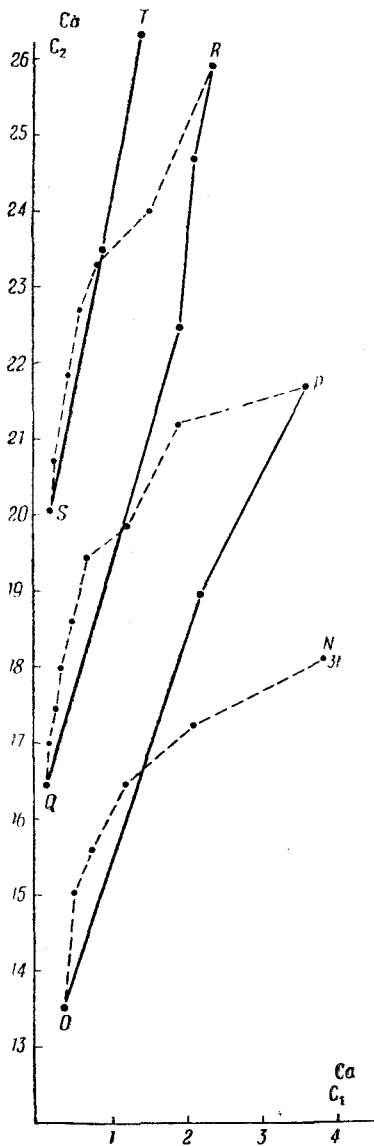


Рис. 54Б. Аргиллит скв. К-32
глуб. 154,0—154,5 м

Дальше и направление ветвей, и образование в нижней части гистерезиса, и смещение кривых к оси ординат и вверх приняли такой же характер, как в предыдущих сериях опытов, — ветви *NO* и *OP* с ясным гистерезисом, ветви *PQ* и *QR* также с ясным гистерезисом, ветви *RS* и *ST* со слабо выраженным гистерезисом и, наконец, после нового действия крепкого раствора хлористого бария и поваренной соли полное исчезновение явления гистерезиса. Эти явления, естественно, вызвали предположение, что в первых сериях опытов с этим аргиллитом концентрация раствора хлористого бария (0,1 н.) была уже высока и депрессировала гистерезис как кривых

обогащения и обеднения породы барием, так и тех же кривых для кальция; а такое предположение требовало постановки новых серий опытов с более слабыми растворами хлористого бария.

Доказать неопровержимо факт депрессирующего влияния солей на процессы сорбции катионов из раствора было очень важно с общей точки зрения на химию коллоидов, как на учение о совершенно своеобразных явлениях, стоящих особняком от обычных химических реакций и подчиняющихся особым законам. Если бы это влияние было установлено, то сразу стали бы понятны явления ритмических сорбции и десорбции, а также процесс образования колец Лизеганга. С этой целью было исследовано действие более слабых растворов хлористого бария на аргиллит из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м. В первой серии опытов 40 г аргиллита взбалтывали сначала с 200 мл 0,05 н. раствора хлористого бария, а дальше вместо снятых 100 мл раствора приливали 50 мл воды и 50 мл 0,1 н. раствора хлористого бария. Во второй серии опытов к такой же навеске аргиллита прилито сначала 150 мл воды и 50 мл 0,1 н. раствора хлористого бария, а затем вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария.

В опытах 39 и 40 первой серии вместо снятых 100 мл равновесного раствора было прилито 100 мл 0,1 н. раствора хлористого бария, а в следующих опытах опять следовали обычные прибавления воды и раствора хлористого бария. Во второй серии 100 мл 0,1 н. раствора хлористого бария были прибавлены при опытах 31 и 32, а дальше постановка опытов продолжалась обычным образом.

Результаты первой серии опытов приведены в табл. 133, из которой легко видеть, что при действии более слабых растворов хлористого бария поглощающая способность аргиллита значительно выше, чем при действии 0,1 н. раствора; в первом случае при концентрации бария в растворе (c_1^{Ba}) 4,89 м-экв. в 100 мл содержание бария в аргиллите составляет 17,96 м-экв., между тем как во втором случае при концентрации раствора (c_1^{Ba}) 8,45 м-экв. в 100 мл содержание бария в аргиллите составляет только 9,95 м-экв. на 100 г породы. Депрессирующее действие даже 0,1 н. раствора хлористого бария на совершенно свежий аргиллит стоит вне всякого сомнения. Это делает понятным, почему при разбавлении раствора начинается поглощение бария из раствора. Так как при этих разбавлениях сорбция бария протекает ритмически согласно уравнению $c_2 = K(c_1^I + c_1^{II} + \dots + c_1^n)$, то надо признать, что крепкие растворы хлористого бария депрессируют этот род сорбции.

Далее необходимо отметить, что в первых опытах серии (1—9) при повышении концентрации бария в растворе до 4,89 м-экв. в 100 мл порода непрерывно отдает кальций в раствор, так что в течение первых девяти опытов в раствор переходит 8,97 м-экв. кальция, между тем как при действии 0,1 н. раствора хлористого бария выделенный породой кальций составляет только 2,21 м-экв., несмотря на более высокую концентрацию бария в растворе (8,11 м-экв.); характерно то, что выделение кальция происходит в количествах, необходимых для удержания на одном уровне концентрации кальция в растворе (среднее 0,36 м-экв.). Таким образом, количество пермутируемого кальция в породе определяется не только ее природой (происхождением) и условиями отложения, но также природой и концентрацией пермутирующих солей. Крепкие растворы хлористого бария понижают способность породы отдавать в раствор кальций и вместе с этим — способность со-

Аргиллит скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, пакет R₁, гор. RA; морская фауна
40 г аргиллита, 100 мл воды и 100 мл раствора
E Na : E Ca: 1) 4,01; 2) 3,01, 3) 2,23, 4) 1,17, 5) 1,40, 6) 1,28, 7) 1,15

№ опыта	cCa ₁	cBa ₁	cCa ₂	cBa ₂	c ₃ суммарное	Отдано в раствор м-экв		K
						BaO	CaO	
1	0,33	3,51	—	8,57	8,57	-8,57	+1,71	—
2	0,31	4,10	—	9,88	9,88	-1,31	+0,75	—
3	0,37	4,36	—	11,40	11,40	-1,52	+1,07	—
4	0,44	4,48	—	12,96	12,96	-1,56	+1,29	—
5	0,44	4,59	—	14,28	14,28	-1,32	+1,11	—
6	0,39	4,68	—	15,40	15,40	-1,12	+0,82	—
7	0,38	4,72	—	16,54	16,54	-1,14	+0,93	—
8	0,31	4,83	—	17,28	17,28	-0,74	+0,61	—
9	0,29	4,89	—	17,96	17,96	-0,68	+0,68	—
10	0,94	2,96	0,64	15,38	19,02	+2,58	-3,64	1,34
11	1,59	1,91	5,66	13,23	18,89	+2,15	-2,02	1,94
12	1,89	1,29	7,84	11,54	19,33	+1,69	-2,18	2,15
13	2,16	0,88	9,39	10,36	19,75	+1,18	-1,55	2,73
14	2,37	0,67	10,55	9,23	19,78	+1,13	-1,16	3,14
15	2,36	0,67	11,75	7,54	19,29	+1,69	-1,20	2,24
16	2,34	0,72	13,55	5,62	19,17	+1,92	-1,80	1,34
17	2,33	0,71	15,39	3,88	19,27	+1,74	-1,84	0,83
18	2,30	0,70	17,41	2,17	19,58	+1,71	-2,02	0,41
19	2,27	0,72	19,39	0,31	19,70	+1,86	-1,98	0,05
20	1,56	2,46	17,22	2,85	20,13	-2,54	+2,11	0,105
21	1,09	3,54	15,74	4,35	20,09	-1,50	+1,54	0,089
22	0,78	4,09	14,56	5,83	20,39	-1,48	+1,18	0,075
23	0,74	4,28	12,81	7,69	20,50	-1,86	+1,75	0,103
24	0,65	4,37	11,24	9,60	20,84	-1,91	+1,57	0,120
25	0,70	4,47	9,45	11,24	20,69	-1,64	+1,79	0,186
26	0,47	4,66	8,84	12,15	20,99	-0,91	+0,61	0,137
27	0,39	4,78	8,09	12,97	21,06	-0,82	+0,75	0,130
28	0,33	4,84	7,40	13,76	21,16	-0,74	+0,69	0,127
29	0,26	4,89	6,94	14,45	21,39	-0,69	+0,46	0,110
30	0,26	4,92	6,25	15,14	21,39	-0,69	+0,69	0,128
31	1,01	2,94	9,18	12,71	21,89	+2,43	-2,93	0,47
32	1,54	1,85	11,34	10,81	22,15	+1,90	-2,16	0,79
33	1,91	1,25	12,97	9,37	22,34	+1,44	-1,63	1,12
34	2,07	0,89	14,74	8,03	22,77	+1,34	-1,77	1,26
35	2,33	0,64	15,62	7,09	22,71	+0,94	-0,88	1,65
36	2,33	0,61	17,17	5,62	22,79	+1,47	-1,55	1,25
37	1,58	1,67	15,10	8,09	23,19	-2,47	+2,07	0,51
38	1,11	2,32	13,49	9,95	23,44	-1,86	+1,61	0,36
39	0,83	4,58	12,13	11,41	23,54	-1,46	+1,36	0,17
40	0,53	5,81	11,56	12,39	23,95	-0,98	+0,57	0,098
41	0,39	4,63	10,92	13,08	24,00	-0,69	+0,64	0,100
42	0,31	3,99	10,35	13,97	24,32	-0,89	+0,57	0,104
43	0,23	3,72	9,99	14,63	24,62	-0,66	+0,36	0,09
44	0,20	3,60	9,56	15,24	24,80	-0,61	+0,43	0,09
45	0,20	3,56	9,06	15,66	24,72	-0,42	+0,50	0,097
46	0,13	3,53	8,92	16,23	25,15	-0,57	+0,14	0,067
47	следы	3,53	—	16,72	—	-0,49	—	—
48	—	3,54	—	17,11	—	-0,39	—	—
49	—	3,50	—	17,75	—	-0,64	—	—
50	—	3,57	—	17,96	—	-0,21	—	—
51	—	3,58	—	18,24	—	-0,28	—	—
52	—	3,57	—	18,70	—	-0,46	—	—
53	—	3,57	—	19,09	—	-0,39	—	—
54	0,96	2,29	11,47	16,51	27,98	+2,58	-2,55	0,60
55	1,54	1,64	13,49	14,05	27,54	+2,46	-2,02	1,04
56	1,83	1,13	15,54	12,51	28,05	+1,54	-2,05	1,29
57	1,83	0,77	15,70	11,49	27,19	+1,02	-0,16	1,73
58	1,96	0,55	16,04	10,66	26,70	+0,83	-0,34	2,36

Таблица 133 (продолжение)

№ опыта	c _{Ca} ₁	c _{Ba} ₁	c _{Ca} ₂	c _{Ba} ₂	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв		K
						BaO	CaO	
59	2,01	0,43	16,43	9,90	26,33	+0,76	-0,39	2,84
60	1,90	0,38	17,48	9,05	26,53	+0,85	-1,05	2,58
61	1,83	0,47	18,62	7,66	26,28	+1,39	-1,14	1,60
62	1,90	0,48	19,23	6,41	25,64	+1,25	-0,61	1,32
63	1,67	0,51	21,16	5,05	26,21	+1,36	-1,93	0,78
64	1,64	0,54	22,66	3,66	26,32	+1,39	-1,50	0,49

противляться изменениям концентрации раствора путем ритмического выделения этого катиона.

Данные опытов 14—19 показывают, что при действии слабых растворов хлористого бария порода более резко проявляет свою способность сопротивляться понижению концентрации бария в растворе, чем в случае реакции с 0,1 н. раствором; на протяжении шести опытов концентрация бария в растворе не меняется (неправильные колебания около средней величины 0,70 м-экв. в 100 мл), несмотря на систематические прибавления, причем каждый раз порода отдает в раствор одно и то же количество бария (среднее из пяти опытов — 1,78 м-экв.); благодаря этим ритмическим отдам содержание бария в породе падает с 9,23 до 0,31 м-экв., причем концентрация бария в растворе не меняется. При действии слабых растворов хлористого бария порода проявляет способность переводить в непермутируемое состояние часть поглощенного бария и затем сопротивляться понижению концентрации раствора путем ритмического выделения бария в раствор из образовавшегося запаса.

Результаты опытов 23—30 показывают, что в этой серии опытов порода обнаруживает способность сопротивляться повышению концентрации бария в растворе. На протяжении восьми опытов концентрация бария в растворе повысилась лишь на 0,64 м-экв., несмотря на систематические прибавления раствора хлористого бария; когда концентрация в растворе достигла 4,28 м-экв. бария в 100 мл (опыт 23), порода начала сильнее поглощать барий — 1,86 м-экв. вместо 1,48 в предыдущем опыте.

В опытах 39 и 40 вместо снятых 100 мл равновесного раствора было прилито 100 мл раствора хлористого бария; это сразу повысило концентрацию равновесного раствора опыта 39 до 4,58 м-экв. и опыта 40 — до 5,81 м-экв.; такое резкое повышение концентрации бария в растворе вызвало депрессию поглощающей способности аргиллита; в опыте 40 содержание в нем поглощенного бария составляло 12,39 м-экв. на 100 г породы, между тем как в опыте 9 оно выражалось цифрой 17,96 м-экв. при концентрации раствора 4,89 м-экв., а в опыте 30—15,14 м-экв. при концентрации раствора 4,92 м-экв. Начиная с опыта 41, прибавление растворов производилось обычным образом — вместо снятых 100 мл равновесного раствора прибавляли 50 мл раствора хлористого бария или хлористого кальция. Так как прибавление более слабого раствора (3,71 м-экв. в 100 мл), чем равновесный (5,81 м-экв. в 100 мл), должно было вызвать понижение концентрации результирующего раствора, хотя и очень небольшое, то надо было ожидать, что аргиллит отдаст в раствор некоторое количество из поглощенного ранее бария; между тем аргиллит поглотил заметное количество бария (0,69 м-экв.), что вызвало более резкое

понижение концентрации раствора — до 4,63 м-экв. Здесь наблюдается новое интересное явление: коллоид вопреки обычным законам химии поглощает барий из раствора в таком количестве, чтобы концентрация раствора упала и вышла из тех пределов, в которых наступает депрессия его реакционной способности.

В опыте 42 аргиллит поглотил еще больше бария (0,89 м-экв.), что вызвало дальнейшее понижение концентрации раствора (до 3,99 м-экв. в 100 мл) и новое повышение содержания бария в аргиллите (13,97 м-экв. вместо 12,39 м-экв. при более высокой концентрации раствора—5,81 м-экв. в 100 мл). То же явление повторилось и в опыте 43.

Начиная с опыта 44, аргиллит поглощал такие количества бария, чтобы концентрация его в растворе оставалась неизменной; на протяжении десяти опытов концентрация раствора показывала небольшие и неправильные колебания около средней величины 3,56 м-экв.

В опытах 47—53 содержание кальция в растворе было очень мало и не определялось.

В опыте 54 вместо снятых 100 мл равновесного раствора было прилито 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция; содержание бария в растворе и в аргиллите начало падать; однако уменьшение концентрации бария в растворе имело место только до опыта 58; дальше эта концентрация оставалась постоянной — в среднем 0,48 м-экв. в 100 мл.

Концентрация кальция в растворе при прибавлениях раствора хлористого кальция также повышается лишь до определенного уровня, на котором и удерживается; это видно из результатов 1) опытов 14—19, где концентрация колеблется около средней величины 2,33 м-экв. Са в 100 мл раствора, и 2) опытов 56—62, где эта концентрация в среднем составляет 1,89 м-экв. Особо должно быть отмечено постоянство величины *K* в опытах 40—45, т.е. после того, как способность глинистой породы к реакциям ритмической сорбции и ритмической отдачи в раствор катионов была депрессирована крепкими растворами хлористого бария; в этих опытах имела место лишь реакция обмена катионами. Если сравнить эти результаты с теми, которые были получены при действии на аргиллит более концентрированных растворов хлористого бария (табл.

132), то легко можно заметить, что во втором случае способность аргиллита противодействовать изменению концентрации бария и кальция в растворе выражена менее ясно, как это видно из данных опытов 18—20, 33—36, 43—47 и 53—54. Одновременно с этим величина *K* чаще принимает постоянное значение, а именно: в опытах 6—8 она равна в среднем 1,43, в опытах 16, 17 и 18—1,06, в опытах 20—27 — 0,19, в опытах 34, 35 и 36 — 0,11 и в опытах 46—50—0,17.

Все указанные явления и особенно гистерезис яснее видны на диаграмме (рис. 55). Из точки *A*, которая находится на промежуточной кривой, обогащение аргиллита барием протекает по круто подымающейся

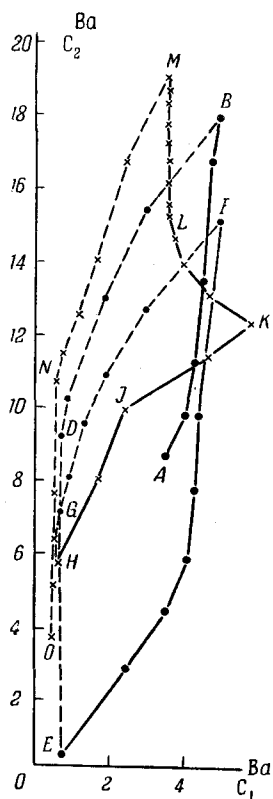


Рис. 55.

ся кривой до точки *B*. Процесс обеднения аргиллита барием выражен пунктирной кривой, которая выходит из точки *B* и через точку *D* направляется в точку *E*; отрезок кривой *DE* идет параллельно оси ординат с одинаковыми расстояниями между точками отдельных опытов.

Из точки *E* новый процесс обогащения аргиллита барием протекал по кривой *EF*, которая направлялась в точку *B*, однако в точке *F* процесс обогащения был прерван и начат процесс обеднения аргиллита барием; этот последний процесс сначала протекал по промежуточной кривой *FG*, а дальше пошел по линии *GH*, параллельной оси ординат и лежащей близко к линии *DE*.

В точке *H* процесс обеднения барием прерван и начат новый процесс обогащения, который сначала выражался промежуточной кривой *HJK*, сильно уклонившейся вправо после двукратного прибавления более крепкого раствора хлористого бария до точки *K*. Новые прибавления разбавленных растворов хлористого бария (50 мл раствора и 50 мл воды) обусловили отклонение кривой влево к оси ординат с резким подъемом вверх до точки *L*, откуда кривая идет уже параллельно оси ординат до точки *M*; здесь ясно видно, что восходящая ветвь заметно сдвинулась влево.

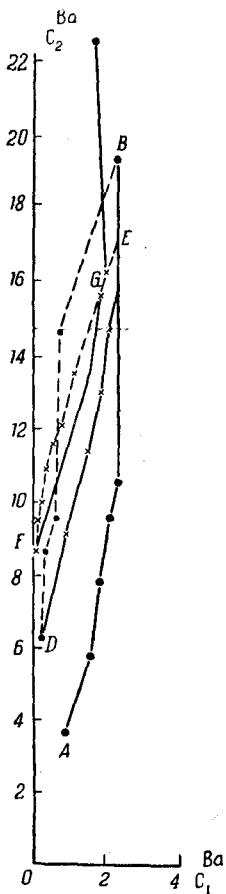


Рис. 56.

Процесс вторичного обеднения аргиллита барием выражен кривой *MNO*, которая от точки *N* до точки *O* идет параллельно оси ординат. Депрессирующее действие 0,1 н. раствора хлористого бария особенно сказалось на сорбционной способности аргиллита по отношению к кальцию; кривые для кальция в этих случаях обнаруживали едва заметное расхождение в нижней части, так что не было даже оснований говорить о существовании гистерезиса степени обогащения кальцием этой глинистой породы. При действии же более слабых растворов хлористого бария кривые обогащения и обеднения аргиллита кальцием показывают ясное расхождение по всей длине, как это легко видеть из рис. 56. Кривая обогащения кальцием *AB* переходит в пунктирную кривую обеднения *BD*; из последней точки (*D*) обогащение аргиллита кальцием протекает по сплошной линии, проходит через точки с крестами в точку *E*; кривые *BD* и *DE* расходятся на всем протяжении. В дальнейших опытах под влиянием крепких растворов хлористого бария расхождение кривых уменьшилось — пунктирная кривая *EF* и сплошная кривая *FG*.

Во второй серии опытов (табл. 134) 40 г того же аргиллита были обработаны 50 мл раствора хлористого бария и 150 мл воды. После наступления равновесия снимали 100 мл раствора и прибавляли 50 мл воды и 50 мл $BaCl_2$. Начиная с опыта 11, вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция. В опыте 22 было начато новое пермутирование раствором хлористого бария, которое продолжалось до опыта 26. Здесь обогащение породы барием было прервано, чтобы показать переход коллоида от одного процесса к другому по промежуточной кривой, и начато пермутирование раствором хлористого кальция.

В опытах 31 и 32 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прилито 100 мл раствора хлористого бария; крепкие растворы сейчас же депрес-

Таблица 134

Аргиллит из скв. К-32, глуб. 154,0—154,5 м, пакет R, гор. RA; морская фауна;
40 г аргиллита, 150 мл воды и 50 мл раствора BaCl₂
E Na : E Ca; 1) 6,44, 2) 4,72, 3) 2,25, 4) 2,69, 5) 1,69, 6) 1,58, 7) 1,40

№ опыта	c _{Ca} ₁	c _{Ba} ₁	c _{Ca} ₂	c _{Ba} ₂	c ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	0,20	1,12	—	7,44	7,44	-7,44	+1,00	8,18.
2	0,21	2,86	—	8,98	—	-1,54	+0,57	
3	0,44	3,75	—	10,44	—	-1,46	+1,64	
4	0,37	4,10	—	12,38	—	-1,94	+0,79	
5	0,37	4,48	—	13,28	—	-0,90	+0,93	
6	0,33	4,61	—	14,49	—	-1,21	+0,69	
7	0,37	4,62	—	15,94	—	-1,45	+1,03	
8	0,30	4,79	—	16,58	—	-0,64	+0,57	
9	0,26	4,85	—	17,37	—	-0,79	+0,57	
10	0,21	4,85	—	18,30	—	-0,93	+0,39	
11	1,04	2,92	2,55	15,84	18,39	+2,46	-2,55	2,21
12	1,48	1,89	5,07	13,89	18,96	+1,95	-2,52	2,14
13	1,86	1,25	6,84	12,18	19,02	+1,71	-1,77	2,64
14	2,13	0,87	8,18	11,02	19,20	+1,16	-1,34	3,32
15	2,40	0,63	8,84	10,03	18,87	+0,99	-0,66	4,32
16	2,23	0,66	11,09	8,28	19,37	+1,75	-2,25	2,52
17	2,23	0,67	12,89	6,59	19,48	+1,69	-1,80	1,71
18	2,21	0,70	14,75	4,84	19,59	+1,75	-1,86	1,04
19	2,22	0,67	16,50	3,22	19,72	+1,62	-1,75	0,65
20	2,22	0,68	18,32	1,47	19,79	+1,75	-1,82	0,26
21	2,22	0,65	20,12	0,00	20,12	+1,54	-1,80	—
22	1,59	2,38	17,73	2,76	20,49	-2,76	+2,39	0,105
23	1,07	3,48	15,98	4,40	20,38	-1,64	+1,75	0,084
24	0,81	4,01	14,59	6,09	20,68	-1,69	+1,39	0,084
25	0,81	4,16	12,56	8,40	20,96	-2,31	+2,03	0,130
26	0,67	3,58	11,24	10,18	21,42	-1,78	+1,32	0,169
27	1,40	2,16	13,26	8,31	21,57	+1,87	-2,02	0,41
28	1,74	1,48	15,42	6,33	21,75	+1,98	-2,16	0,48
29	2,03	1,01	16,96	4,99	21,95	+1,34	-1,54	0,59
30	2,16	0,82	18,59	2,79	21,38	+2,20	-1,63	0,39
31	1,87	3,37	14,63	6,55	21,18	-3,76	+3,96	0,25
32	1,08	5,13	13,88	7,91	21,79	-1,26	+0,75	0,12
33	0,83	4,09	12,45	9,57	22,02	-1,66	+1,43	0,156
34	0,57	3,65	11,60	10,81	22,47	-1,24	+0,79	0,145
35	0,36	3,39	11,30	12,32	23,62	-1,51	+0,36	0,112
36	0,31	3,49	10,61	12,63	23,24	-0,31	+0,69	0,106
37	0,23	3,47	10,25	13,29	23,54	-0,36	+0,36	0,087
38	—	3,45	—	14,01	—	-0,72	—	—
39	—	3,46	—	14,60	—	-0,59	—	—
40	—	3,46	—	15,26	—	-0,66	—	—
41	0,91	2,29	13,05	12,48	25,53	+2,78	-2,80	0,38
42	1,59	1,52	14,73	10,62	25,35	+1,86	-1,68	0,76
43	1,81	1,10	16,96	8,91	25,87	+1,71	-2,23	0,86
44	2,04	0,82	18,62	7,55	26,17	+1,36	-1,66	1,00
45	2,37	0,62	19,21	6,49	25,70	+1,06	-0,59	1,29
46	2,37	0,64	20,62	4,82	25,44	+1,67	-1,41	0,86
47	2,24	0,64	22,67	3,20	25,87	+1,62	-2,05	0,50
48	1,97	0,60	23,95	1,82	25,77	+1,38	-1,28	0,25
49	1,79	0,57	25,49	0,46	25,95	+1,36	-1,54	0,057
50	1,40	1,57	22,95	3,32	26,27	-2,86	+2,54	0,13
51	1,01	2,36	21,38	4,91	26,29	-1,59	+1,57	0,09
52	0,99	2,56	18,98	7,24	26,22	-2,33	+2,40	0,14
53	0,83	2,82	17,30	8,78	26,08	-1,54	+1,68	0,15
54	0,54	7,07	16,66	9,76	27,42	-0,98	+0,64	0,13
55	0,39	3,19	16,09	10,76	26,85	-1,00	+0,57	0,08
56	0,33	3,32	15,41	11,43	26,84	-0,67	+0,68	0,07

сировали сорбционную способность аргиллита: при концентрации раствора 5,13 м-экв. бария в 100 мл содержание этого катиона составило 7,91 м-экв. в 100 г аргиллита, между тем как до депрессии те же концентрации выражались цифрами 4,85 и 18,30 (опыт 10). В опыте 33 снова прилили 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария вместо снятых 100 мл равновесного раствора. Так продолжалось до опыта 40 включительно. После перехода к более слабым растворам хлористого бария (опыт 33) сорбционная способность аргиллита начала возрастать и в опыте 40, при концентрации раствора 3,46 м-экв. бария в 100 мл, содержание этого катиона в 100 г породы достигло 15,26 м-экв. Начиная с опыта 41, производилось пермутирование раствором хлористого кальция, а с опыта 50 порода снова пермутировалась раствором хлористого бария. На опыте 56 пермутирование прекращено, так как было ясно, что депрессия сказалась также на величине расхождения кривых обогащения и обеднения аргиллита барием.

Во второй серии опытов наблюдались те же явления, что и в первой. При первых опытах (1—10) по мере увеличения концентрации бария в растворе порода отдавала кальций, сумма которого составила 8,18 м-экв. (в первой серии — 8,97 м-экв.); при этом порода показала способность сопротивляться понижению содержания кальция в растворе — опыты 4—7; одновременно порода противодействовала повышению концентрации бария в растворе — опыты 6—10.

В опытах 14—21 поглощение породой кальция и отдача бария происходят таким образом, что концентрация кальция в растворе не повышается, а бария — не понижается; первая колеблется около средней величины 2,23 м-экв. в 100 мл, а вторая — 0,67; в соответствии с этим количество отдаваемого в раствор бария в каждом опыте остается постоянным (неправильные колебания около средней величины 1,68 м-экв.), как и количество поглощаемого породой кальция (среднее 1,88 м-экв.). После действия крепких растворов хлористого бария аргиллит сохранил способность сопротивляться повышению концентрации бария в растворе (опыты 34—40), причем эта постоянная концентрация (среднее 3,48 м-экв.) ниже той, которая наблюдалась до депрессии в опытах 6—10, и одинакова с той, которая установилась после депрессии в предыдущей серии опытов (среднее 3,56 м-экв.).

В опытах 45 — 49 наблюдается проявление аргиллитом способности сопротивляться понижению концентрации раствора, которая показывает лишь небольшие колебания около средней величины 0,61 м-экв. в 100 раствора.

Полученные в этой серии опытов результаты представлены графически на рис. 57. Из начальной точки *A* процесс обогащения породы барием проходит по сплошной линии в точку *B*, дальше в точку *D*, из которой

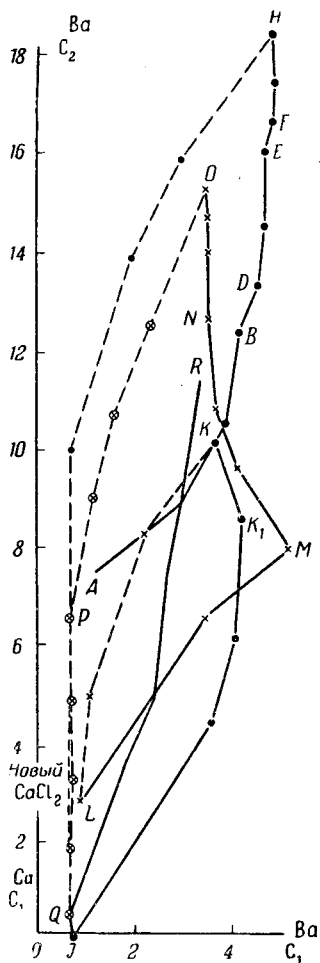


Рис. 57.

через точки *E* и *F* — в точку *H*, от которой начинается процесс обеднения породы барием. Ясно видно, что отрезок кривой *AB* представляет промежуточную кривую, а отрезок *DEH* — прямую, параллельную оси ординат. Из точки *H* по пунктирной линии процесс приходит в точку *G*, после которой кривая обеднения барием идет вниз параллельно оси ординат до точки *J*.

Из точки *J* процесс обогащения барием по сплошной линии направляется в точку *K*₁, показывая ясную и совершенно определенную тенденцию выйти на линию *DEFH*. Однако вследствие понижения содержания бария в растворе кривая из точки *K*₁ направляется в точку *K*, откуда процесс обеднения аргиллита барием по пунктирной линии идет через точки с крестиками идет до точки *L*. Из этой последней точки кривая обогащения аргиллита барием вследствие высокой концентрации этого катиона в растворе сильно отклоняется вправо (точка *M*), но затем при медленном снижении концентрации бария в растворе эта кривая отклоняется влево до точки *N*, после чего идет параллельно оси ординат до точки *O*.

Из точки *O* процесс обеднения аргиллита барием проходит по пунктирной линии в точку *P*, а дальше уже продолжается по прямой, параллельной оси ординат, до точки *Q*; необходимо отметить, что два отрезка кривых обеднения *GJ* и *PQ* совпадают друг с другом (простые точки отрезка *GJ* и точки с крестиками в кружках отрезка *PQ*).

Из точки *Q* кривая обогащения приходит в точку *R*, стремясь слиться с отрезком *NO* предыдущего процесса обогащения аргиллита барием. Не трудно заметить, что после действия крепких растворов хлористого бария диапазон гистерезиса значительно уменьшился.

В общем в обеих сериях опытов действия слабых растворов хлористого бария процессы протекали одинаково: можно, однако, заметить и существенную разницу: в первой серии опытов, где применялись с самого начала более крепкие растворы, после действия концентрированного раствора хлористого бария в опыте 39 величина *K* становится постоянной в шести опытах (опыты 40—45) со средним значением 0,98; во второй серии опытов этого не наблюдается; следовательно, в первой серии опытов в рассматриваемый момент были депрессированы все реакции сорбции, а осталась лишь реакция обмена катионами, протекающая согласно уравнению Стадникава. Ниже будет показано, что такого рода депрессию вызывает 0,1 н. раствор хлористого бария даже у сильно измененной глинистой породы — пахотной почвы.

В описанных выше опытах с аргиллитом из скв. К-32 бросается в глаза то обстоятельство, что поглотительная способность или обменная способность значительно меняется в зависимости от концентрации пермутирующего раствора хлористого бария, скорости нарастания концентрации, порядка ее изменения и т. д.; точно так же меняется и количество пермути-

Таблица 135

	Аргиллит	Растворимая часть	Нерастворимый возд.-сухой	Остаток от прокаливании
SiO ₂	55,71	0,00	75,59	80,41
Al ₂ O ₃	17,87	6,54	13,14	13,97
Fe ₂ O ₃	10,13	9,41	1,11	1,18
CaO	1,42	1,34	0,45	0,48
MgO	5,10	4,00	0,98	1,04
SO ₃	0,17	0,00	0,03	0,03
Сумма	97,53	21,38	97,40	97,22
Щелочи	2,47	—	2,60	2,78

руемого кальция. Обменная способность менялась от 12,4 м-эquiv. на 100 г аргиллита при действии 0,1 н. раствора хлористого бария до 19,09 м-эquiv. при более слабых растворах. Становится несомненным, что ничтожные

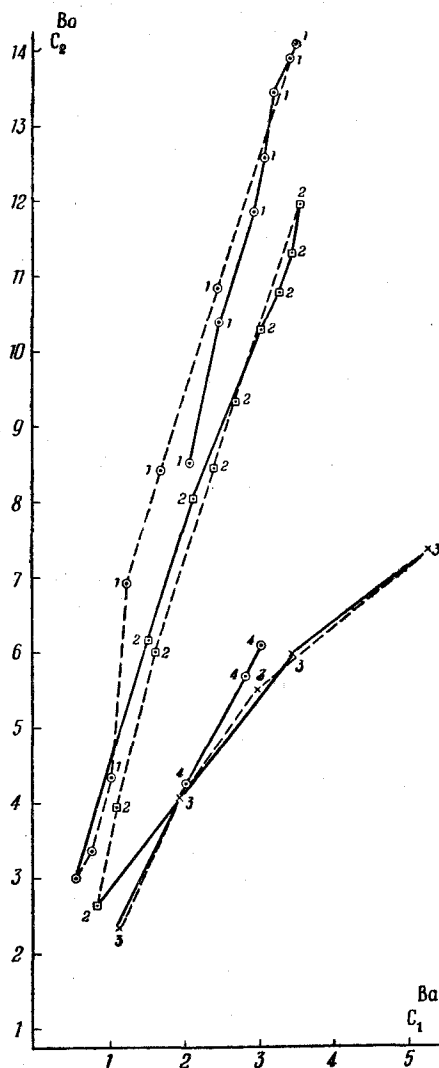


Рис. 58. Пахотная полевая почва Инты

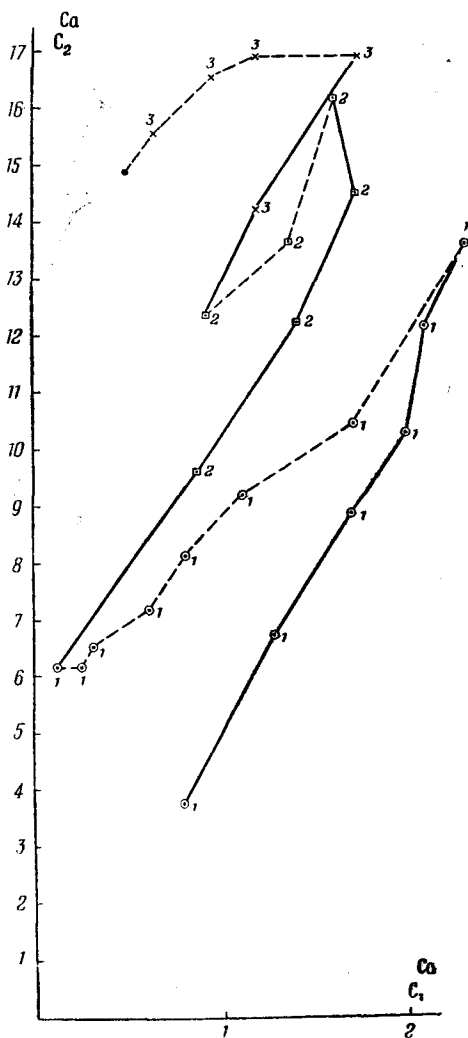


Рис. 59. Пахотная полевая почва Инты

сравнительно количества пермутируемых катионов, входящих в состав породы, меняются в зависимости от условий пермутирования. Об относительном количестве этих катионов дают представление результаты анализа аргиллита, солянокислой вытяжки из него и нерастворимого в соляной кислоте остатка, приведенные в табл. 135.

Если выразить в миллиэквивалентах содержание в породе окисей кальция, магния и натрия, то получатся следующие цифры: CaO — 50,7, MgO — 255,0 Na₂O — 64,5; из них растворимых CaO — 47,9 и MgO — 200,0. Таким образом, пермутируемый кальций (8,2 м-эquiv.) составляет максимально 16% от всего кальция и 17% от растворимого в соляной кислоте, т. е. очень малую величину; все же пермутируемые ка-

тионы (Ca, Mg и Na) максимально (19,09 м-экв.) составляют только 5% от содержащихся в аргиллите соответствующих металлов (370,2 м-экв.), и это незначительное количество пермутируемых катионов не является постоянной величиной.

В предыдущей главе приведены результаты исследования пахотной почвы Инты, причем пермутирование было начато 0,1 н. раствором хлористого бария. При повторении опытов пермутирования этой почвы более слабым раствором хлористого бария получены результаты, собранные в табл. 136 и представленные на диаграммах (рис. 58 и 59); эти результаты (цифры и ход кривых) сходны с теми, которые описаны в главе X;

Таблица 136

Пахотная полевая почва Инты; $E Na : E Ca = 0,02$

№ опыта	c _{Ca} ₁	c _{Ba} ₁	c _{Ca} ₂	c _{Ba} ₂	с ₂ суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K
						BaO	CaO	
1	1,67	2,01	—	8,51	—	-8,51	+8,36	—
2	1,03	2,48	—	10,45	—	-1,64	+0,49	—
3	0,72	2,80	—	11,94	—	-1,49	+1,71	—
4	0,50	3,11	—	12,64	—	-0,72	+0,90	—
5	0,30	3,24	—	13,51	—	-0,85	+0,12	—
6	—	3,41	—	13,85	—	-0,34	—	—
7	0,17	3,49	—	14,20	—	-0,35	—	—
8	0,79	2,39	3,84	10,59	14,83	+3,21	-3,84	0,94
9	1,27	1,71	6,79	8,43	15,22	+2,56	-2,95	0,91
10	1,70	1,22	8,97	6,59	15,56	+1,84	-2,18	1,02
11	2,00	1,07	10,57	4,32	14,89	+2,27	-1,00	0,76
12	2,11	0,73	12,34	3,36	15,70	+0,96	-1,77	0,88
13	2,29	0,57	13,50	3,00	16,50	+0,36	-1,16	0,89
14	1,72	1,50	10,64	6,22	16,86	-3,22	+2,86	0,67
15	1,14	2,23	9,25	8,12	17,37	-1,90	+1,39	0,45
16	0,80	2,72	8,11	9,39	17,50	-1,27	+1,14	0,34
17	0,60	3,03	7,11	10,33	17,44	-0,94	+1,00	0,29
18	0,39	3,28	6,68	10,82	17,50	-0,49	+0,43	0,19
19	0,25	3,40	6,39	11,31	17,70	-0,49	+0,29	0,13
20	0,11	3,48	6,39	11,71	18,10	-0,40	0,00	—
21	0,86	2,39	9,59	8,39	17,98	+3,32	-3,20	0,31
22	1,36	1,69	12,29	5,96	18,25	+2,43	-2,70	0,39
23	1,70	1,24	14,56	3,96	18,52	+2,00	-2,27	0,37
24	1,60	0,88	16,33	2,66	18,99	+1,30	-1,77	0,29
25	1,35	3,48	13,58	6,04	19,62	-3,38	+2,75	0,17
26	1,90	5,20	12,47	7,32	19,79	-1,28	+1,11	0,10
27	1,19	2,97	14,29	5,48	19,77	+1,84	-1,82	0,15
28	1,19	1,80	16,84	3,91	20,75	+1,57	-2,55	0,15
29	1,75	1,24	16,84	2,20	19,04	+1,71	0,00	0,18
30	0,94	2,08	16,52	4,21	20,73	-2,01	+0,32	0,11
31	0,64	2,73	15,66	5,71	21,37	-1,50	+0,86	0,085
32	0,47	3,06	14,91	6,19	21,10	-0,48	+0,75	0,06

однако в данной серии опытов величина K становится постоянной только после действия концентрированного раствора хлористого бария (опыты 25—30), принимая в среднем значение 0,14, между тем как в предыдущей серии эта величина становится постоянной уже в опыте 4 и сохраняет это постоянство (в среднем 1,54) до опыта 10 включительно (см. табл. 104; стр. 284); иными словами, 0,1 н. раствор хлористого бария депрессировал реакционную способность почвы, уже в сильной степени пониженную процессом почвообразования, вследствие чего при первых опытах (4—10) наблюдается лишь реакция обмена катионами.

Эта чувствительность глинистой породы к изменению концентраций первый раз реагирующих растворов отмечалась неоднократно в предше-

ствующих главах; выше была указана также чувствительность глинистых пород к изменению порядка пермутирования солями. Эта чувствительность является общим свойством глинистых пород, независимо от условий их отложения. Выше это свойство наблюдалось у аргиллита из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м, который отлагался в опресненной морской воде. Ниже мы увидим то же отношение к изменению концентраций реагирующих растворов и порядка пермутирования солями у аргиллита из кровли Мощного пласта шахты 18, который отлагался в пресной довольно жесткой воде.

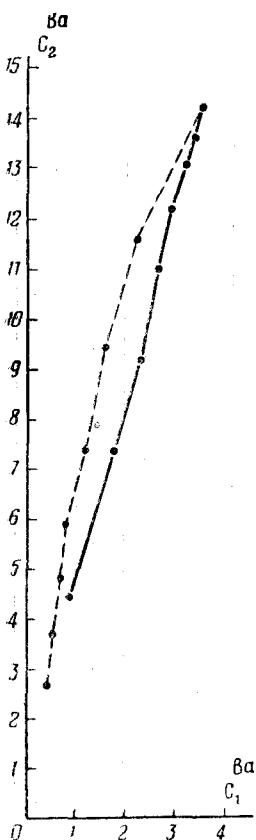


Рис. 60. Кровля Мощного пласта шахты 18

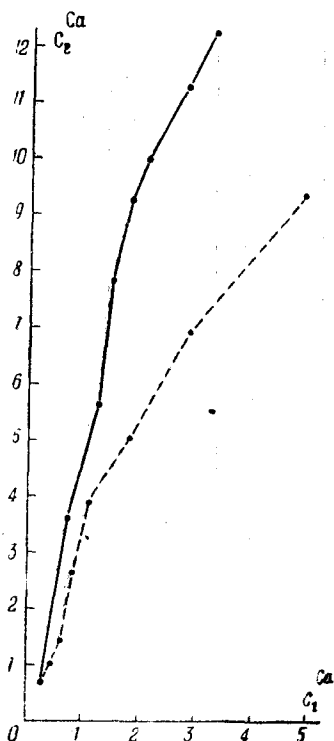


Рис. 61. Кровля Мощного пласта шахты 18

В предшествующей главе были приведены для этого аргиллита результаты исследования, которое было начато пермутированием раствором хлористого бария; кривые обеднения и обогащения барием сильно разошлись, причем вторая кривая при высоких концентрациях не слилась с первой, но уклонилась вправо, идя параллельно оси абсцисс, так как аргиллит перестал поглощать барий, несмотря на увеличение концентрации этого катиона в растворе.

Вторая серия опытов с этим аргиллитом была начата пермутированием раствором хлористого кальция. После первого же опыта, в котором аргиллит был насыщен кальцием, пермутирование производилось раствором хлористого бария до опыта 10, а затем началось пермутирование раствором хлористого кальция. Результаты этой серии опытов даны в табл. 137 и представлены на диаграмме (рис. 60 и 61).

Числа таблицы показывают, что в этом случае процесс обогащения

барием шел по прямой, так как отношение $c_2^{Ba} : c_2^{Ca}$ сохраняет постоянную величину (среднее 4,1) с небольшими и притом неправильными отклонениями в ту и другую сторону; обеднение барием не сопровождалось постоянством этого отношения. Обогащение кальцием также проходило по прямой (опыты 11—15) и отношение $c_2^{Ca} : c_1^{Ca}$ сохраняло постоянную величину—среднее 4,92. Необходимо отметить также, что в опытах 11—17 c_2 суммарное не растет (среднее значение 15,04), как это наблюдалось раньше у других аргиллитов и в первых опытах (опыты 2—8) данной серии. Таким образом, количества перешедшего в раствор бария эквивалентны количеству поглощенного аргиллитом кальция; в соответствии с этим и постоянная уравнения Стадникова сохраняет свою величину

Таблица 137

Кровля Мощного пласта шахты 18; пермутирование начато раствором $CaCl_2$; при пермутировании хлористым барием выделилось 7,45 м-экв. CaO

$\frac{c_2^{Ca}}{c_1^{Ca}}$	№ опыта	c_1^{Ca}	c_1^{Ba}	c_2^{Ca}	c_2^{Ba}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K	$\frac{c_2^{Ba}}{c_1^{Ba}}$
							BaO	CaO		
1,88	1	4,87	—	9,16*	—	—	—	-1,71	—	—
2,43	2	2,87	0,97	6,98	4,44	11,42	-4,44	+2,18	1,88	4,5
2,74	3	1,83	1,77	5,02	7,31	12,33	-2,87	+1,96	0,91	4,1
3,50	4	1,13	2,35	3,95	9,25	13,20	-1,94	+1,07	1,12	3,93
3,16	5	0,83	2,67	2,63	11,09	13,72	-1,84	+1,32	1,31	4,1
2,33	6	0,64	2,97	1,49	12,20	13,69	-1,11	+1,14	1,76	4,11
2,37	7	0,41	3,17	1,03	13,09	14,12	-0,89	+0,46	1,69	4,13
2,63	8	0,27	3,33	0,71	13,62	14,33	-0,53	+0,32	1,51	4,09
—	9	—	3,44	—	14,04	—	-0,42	—	—	4,08
—	10	—	3,53	—	14,29	—	-0,25	—	—	4,05
4,9	11	0,73	2,30	3,59	11,60	15,19	+2,89	-2,88	1,02	5,05
4,4	12	1,29	1,58	5,64	9,48	15,12	+2,12	-2,05	1,40	6,00
5,2	13	1,50	1,19	7,80	7,49	15,29	+1,99	-2,16	1,20	6,3
5,2	14	1,77	0,90	9,21	5,93	15,14	+1,56	-1,41	1,27	6,6
4,9	15	2,03	0,69	10,01	4,76	14,77	+1,17	-0,80	1,40	6,9
4,02	16	2,82	0,58	11,33	3,59	14,92	+1,17	-1,32	1,54	6,2
3,71	17	3,30	0,48	12,24	2,63	14,87	+0,96	-0,91	1,47	5,48

* 1,71 погл. CaO + было пермутировано хлористым барием 7,45 м-экв.

(опыты 12—17) — среднее значение 1,38. В опытах 12—16 отношение $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ также сохраняет постоянную величину с небольшими отклонениями от средней величины 6,4; однако в данном случае заметен определенный ход этой величины — сначала правильное повышение, а затем падение; диаграмма показывает это более ясно. На диаграммах видно также, что кривые обеднения и обогащения как кальцием, так и барием показывают сильное расхождение.

Следовательно, у этого аргиллита при указанном порядке пермутирования солями бария и кальция заметна лишь тенденция подчинить свои реакции закону действующих масс, но и эта тенденция не выдерживается. Случайная потеря осадка сульфата бария заставила прекратить эту серию опытов. Следующая серия опытов с тем же аргиллитом была начата пермутированием слабым раствором хлористого бария. На 40 г аргиллита было взято 150 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария (0,5700 г BaO в 100 мл); полученные при этом числа собраны с табл. 138 и представлены графически на диаграммах 62 и 63.

Числа таблицы говорят, что при действии слабых растворов хлористого бария поглотительная способность аргиллита значительно выше; в опыте 2 при концентрации в растворе 1,45 м-экв. содержание бария в

Кровля Мощного пласта шахты 18; 40 г аргиллита, 150 мл воды и 50 мл раствора $BaCl_2$ (0,5700 г)

№ опыта	c_{Ca_1}	c_{Ba_1}	c_{Ca_2}	c_{Ba_2}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-эquiv.		K
						BaO	CaO	
1	0,79	0,49	3,52*	6,84	10,36	-6,84	+3,93	3,13
2	0,70	1,45	1,98	10,13	12,11	-3,29	+1,54	2,47
3	0,54	2,18	1,02	12,05	13,07	-2,02	+0,96	2,91
4	0,46	2,69	0,09	13,33	13,42	-1,28	+0,93	2,48
5	0,34	3,20	0,00	13,34	—	-0,01	+0,57	—
6	0,39	3,26	0,00	14,34	—	-1,01	+0,10	—
7	—	3,40	—	14,76	—	-0,42	—	—
8	—	3,51	—	15,03	—	-0,27	—	—
9	—	3,55	—	15,32	—	-0,29	—	—
10	0,58	2,25	2,54	12,95	15,49	+2,37	-2,54	1,20
11	0,81	1,53	4,97	10,94	15,91	+2,01	-2,43	1,16
12	1,00	1,15	7,18	9,03	16,21	+1,91	-2,21	1,09
13	1,24	0,86	8,64	7,58	16,22	+1,45	-1,46	1,27
14	1,41	0,67	9,85	6,37	16,22	+1,21	-1,21	1,36
15	1,40	0,60	11,56	5,03	16,59	+1,34	-1,71	1,02
16	1,59	0,44	12,31	4,33	16,64	+0,70	-0,75	1,27
17	1,44	1,39	9,06	7,79	16,85	-3,46	+3,25	0,89
18	1,13	2,12	7,02	9,96	16,98	-2,17	+2,04	0,75
19	0,71	2,72	6,09	10,96	17,05	-1,00	+0,93	0,49
20	0,53	3,04	5,23	11,87	17,10	-0,91	+0,86	0,40
21	0,34	3,39	4,83	11,87	—	0,00	+0,40	—
22	0,21	3,39	4,62	12,67	17,29	-0,80	+0,21	0,17
23	—	3,49	—	12,96	—	-0,29	—	—
24	0,87	2,47	8,48	9,34	17,82	+3,62	-3,86	0,38
25	1,40	1,79	11,78	6,60	18,38	+2,74	-3,30	0,44
26	1,93	1,31	13,76	4,50	18,26	+2,10	-1,98	0,48
27	2,27	0,95	15,35	3,04	18,39	+1,46	-1,59	0,46
28	2,57	0,70	16,30	1,92	18,22	+1,12	-0,95	0,43
29	2,73	0,50	17,21	1,15	18,36	+0,77	-0,91	0,37
30	1,87	1,52	14,67	4,11	18,78	-2,96	+2,54	0,35
31	1,31	3,96	12,77	6,66	19,43	-2,55	+1,90	0,17
32	0,84	3,64	11,84	7,66	19,50	+1,00	+0,93	0,14
33	0,43	3,54	11,84	8,38	20,22	-0,72	0,00	0,08
34	0,30	3,50	11,41	9,02	20,43	-0,64	+0,43	0,07
35	—	3,50	—	9,56	—	-0,54	—	—
36	—	1,69	—	9,85	—	-0,29	—	—
37	—	0,81	—	10,03	—	-0,18	—	—
38	0,73	1,29	15,89	5,62	21,61	+4,41	-4,48	0,20
39	1,46	1,16	18,85	3,03	21,88	+2,59	-2,66	0,19
40	1,97	0,90	20,76	1,43	22,19	+1,60	-1,91	0,15
41	—	3,55	—	4,50	—	-3,07	—	—
42	—	5,15	—	6,23	—	-1,73	—	—
43	—	2,44	—	6,89	—	-0,66	—	—
44	—	1,15	—	7,23	—	-0,34	—	—
45	—	0,55	—	7,35	—	-0,12	—	—

* При пермутировании раствором $BaCl_2$ выдвинулось 7,45 м-эquiv. CaO.

глине достигло 10,13 м-эquiv., а в опыте 9 при $c_1^{Ba} = 3,55$ c_2^{Ba} достигло 15,32. Вместе с этим количество кальция оказалось больше того, которое было выделено аргиллитом при действии крепкого раствора хлористого бария, а именно: 8,03 м-эquiv. вместо 7,45; таким образом, количество способного пермутироваться кальция определяется не только природой аргиллита, но и условиями пермутирования.

В опыте 5 аргиллит не поглощал бария, несмотря на значительное повышение концентрации раствора (3,20 вместо 2,69 в опыте 4), в опыте же 6 при незначительном изменении концентрации раствора содержание

бария в аргиллите сделало скачок вверх. Такое же явление повторилось в опытах 21 и 22 почти при тех же концентрациях раствора (3,39 м-экв.).

В этой серии опытов кальций более ярко проявил способность накапливаться в аргиллите: в опыте 40 при концентрации раствора 1,97 содержание кальция в аргиллите составило 20,76 м-экв.

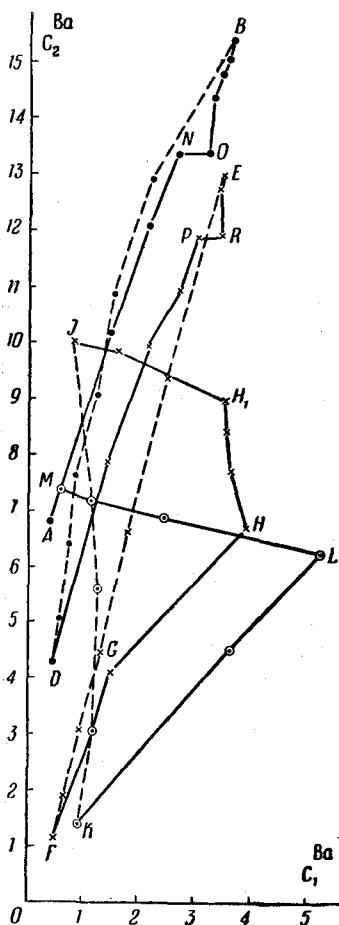


Рис. 62. Кровля Мощного пласта шахты 18

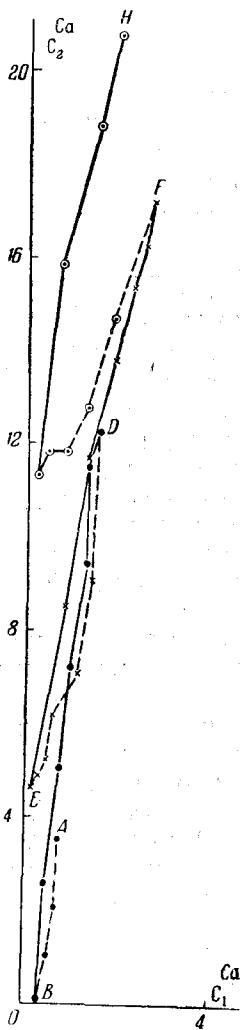


Рис. 63. Кровля Мощного пласта шахты 18

В опытах 6—9 отношение c_2^{Ba} к c_1^{Ba} сохраняло постоянную величину (в среднем 4,33); таким образом, в этой серии опытов поглощение бария протекало по прямой только на очень коротком отрезке.

При действии крепким раствором хлористого бария (опыты 31, 41 и 42) и в этой серии замечалось резкое снижение поглощательной способности аргиллита. В опыте 31 при концентрации раствора 3,96 содержание бария в аргиллите составило 6,66 м-экв., между тем как в опыте 9 при $c_1^{\text{Ba}} = 3,55$, $c_2^{\text{Ba}} = 15,32$; в опыте 41 при концентрации раствора 3,55 содержание бария в аргиллите было еще меньше — 4,50 м-экв., а в

опыте 42 при довольно высокой концентрации раствора (5,15) содержание бария в аргиллите достигло только 6,23 м-экв.

Если после действия крепких концентраций начать разбавлять раствор водой, то аргиллит поглощает барий, несмотря на резкое падение концентрации раствора (опыты 43, 44 и 45), причем сорбция в этом случае протекает согласно уравнению

$$c_2 = K(c'_1 + c''_1 + \dots c^n_1).$$

Вычисленное по уравнению количество поглощенного бария в этих трех опытах равно 1,118 м-экв., а найдено было 1,12 (0,66+0,34+0,12).

Если же после действия крепкого раствора начать прибавлять слабый раствор хлористого бария, так чтобы концентрация раствора понижалась едва заметно (опыты 32, 33, 34 и 35), то аргиллит сорбирует значительные количества бария, заметно большие, чем при разбавлении водой; замечательно, что в опыте 35 концентрация раствора не изменилась по сравнению с опытом 34, а аргиллит все-таки поглотил заметное количество бария (0,54 м-экв.).

В опытах 36 и 37, где разбавление производилось водой, сорбция бария продолжалась.

Описанный ход обеднения и обогащения аргиллита барием на диаграммах виден более ясно. Первое обогащение по сплошной линии через простые точки идет от *A* до *N*, где кривая переходит в прямую, параллельную оси абсцисс до точки *O*, а затем довольно круто поднимается вверх до точки *B*. Из этой последней кривая обеднения по пунктирной линии через простые точки проходит в *D*, пересекая кривую *ANOB*.

Вторая кривая обогащения представлена сплошной линией, проходящей через точки с крестами от *D* до *P*, где переходит в прямую *PR*, параллельную оси абсцисс, и затем совершенно так же, как и при первом обогащении, поднимается круто вверх до точки *E*, откуда начинается второе обеднение барием по пунктирной линии через точки с крестами до точки *F*. Отсюда при действии обычного раствора хлористого бария третья кривая обогащения по сплошной линии направляется в точку *G*, а затем при действии более крепкого раствора (прибавлено 100 мл раствора хлористого бария) — в точку *H*, после чего при прибавлении в каждом опыте 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария кривая сначала круто, а затем полого поднимается до точки *J*, несмотря на медленное понижение концентрации раствора. От точки *J* кривая (пунктирная) круто падает до точки *K*.

Четвертое обогащение барием вследствие прибавления раствора хлористого бария проходит по сплошной линии от точки *K* через точки в кружках до точки *L*, откуда начинается последнее обогащение, вследствие медленной сорбции по прямой *LM* при разбавлении раствора водой и резкого падения концентрации.

Диаграмма обогащения и обеднения аргиллита кальцием показывает большое сходство с такими же диаграммами в других рассмотренных раньше сериях опытов и ничего особенно интересного не дает.

Результаты рассмотренной серии опытов достаточно убедительно говорят о депрессирующем действии крепких растворов хлористого бария (0,05—0,1 н.) на поглотительную способность аргиллита; при слабых растворах хлористого бария кривая обогащения *ANOB* круто поднимается вверх и показывает едва заметное расхождение с кривой обеднения (пунктирная линия *BD*); таким образом, гистерезис этих кривых, наблюдавшийся раньше, явился результатом депрессирующего действия крепких растворов хлористого бария.

диаграмме 64. Все опыты произведены только с растворами хлористого бария; пермутирование раствором хлористого кальция совсем не применялось.

Как видно из таблицы, после первого опыта с разбавленным раствором хлористого бария аргиллит был подвергнут действию более концентрированных растворов (100 мл раствора хлористого бария), чем раньше, и его поглотительная способность, выражаемая отношением $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$, сейчас же резко упала: вместо 15,2

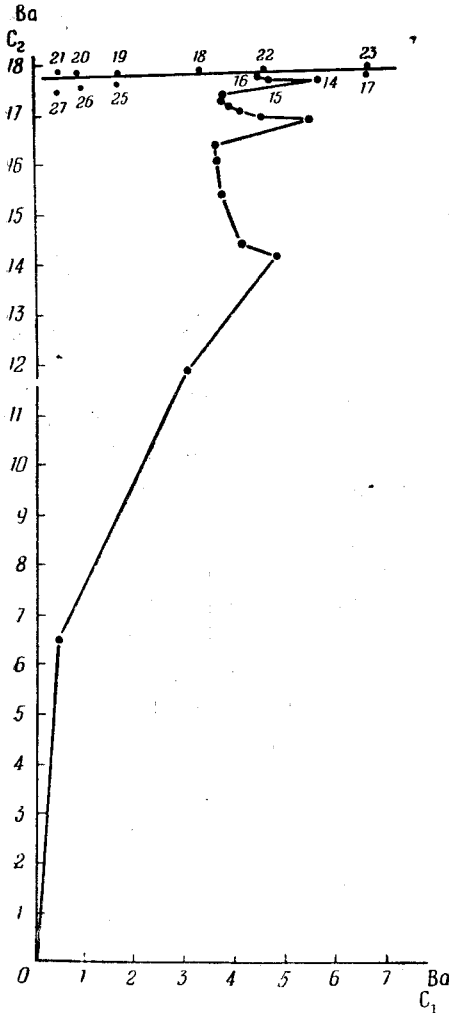


Рис. 64. Кровля Мощного пласта шахты 18

в первом опыте, 4,00 во втором и 2,99 в третьем; на диаграмме кривая, круто поднимаясь вверх при слабой концентрации, во втором и третьем опытах повернула вправо.

В опытах 4, 5, 6 и 7 прибавляли 100 мл вдвое разбавленного раствора хлористого бария, что вызвало медленное понижение концентрации в растворе; отношение начало правильно возрастать, так как аргиллит продолжал поглощать барий, а кривая на диаграмме, склоняясь все более и более влево к оси ординат, начала подниматься вверх.

В опыте 8 снова был прилит неразбавленный раствор хлористого бария; несмотря на значительное повышение концентрации раствора, аргиллит поглотил бария меньше, чем в предыдущем опыте (0,35 м-экв. вместо 0,40), в соответствии с чем отношение $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ заметно понизилось (3,09 вместо 4,58).

В опыте 9 снова был прилит разбавленный раствор хлористого бария, и аргиллит, несмотря на падение концентрации в растворе, поглотил барий. Так продолжалось до опыта 14, причем отношение $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ все время росло; на диаграмме кривая отклонилась к оси ординат и заметно поднялась вверх.

В опыте 14 снова был прилит неразбавленный раствор хлористого бария; аргиллит поглотил очень мало бария (0,18 м-экв.), хотя концентрация раствора сильно возросла; в связи с этим отношение $c_2 : c_1$ резко упало (3,2 вместо 4,72 в предыдущем опыте); кривая резко уклонилась вправо, показав лишь слабый подъем вверх.

В опытах 15 и 16 был прилит разбавленный раствор хлористого бария, а в опыте 17 — снова крепкий раствор. Во всех опытах аргиллит обнаруживал лишь очень слабую поглотительную способность: количество поглощенного бария было близким к ошибке опыта (0,05 м-экв.).

В опыте 18 к оставшемуся над аргиллитом раствору была прилита вода; в этом опыте аргиллит поглотил незначительное, но вполне заметное количество бария (0,1 м-экв.); в следующих опытах, кроме 23, он отдавал в раствор барий, и величина c_2 медленно падала (до 17,48 в опыте 27), между тем как до опыта 19 она все время росла, хотя и медленно (от 17,44 в опыте 12 до 17,99 в опыте 18).

Таким образом, при пермутировании одним лишь раствором хлористого бария поглотительная способность аргиллита исчерпывается, и количество поглощенного бария достигает предела: после этого возможны лишь очень малые повышения или понижения этой величины, лежащие очень близко к ошибке опыта.

В опытах 14, 17 и 23, когда концентрация бария в растворе достигает максимума, величина c_2 в среднем равна 17,88 м-экв., в опытах же 20 и 27, когда концентрация раствора минимальна, c_2 в среднем составляет 17,65 м-экв.; таким образом, в этой серии опытов ясно видна тенденция величины c_2 понижаться при небольших колебаниях около средней величины (17,63) для второй половины опытов.

Эта серия опытов была закончена после разведения водой до низкой концентрации бария (опыт 27) пермутированием аргиллита 3%-ным раствором поваренной соли. Результат опыта 28 показывает, что часть бария (6,36 м-экв.) удерживается аргиллитом и не переходит в раствор. Такое отношение к понижению и повышению концентрации бария в растворе свойственно не только аргиллиту из кровли Мощного пласта, но, по всей вероятности, всем глини-

стым породам, как показывают результаты исследования аргиллита из кровли Второго пласта шахты Капитальной; полученные при этом числа собраны в табл. 140 и представлены на диаграмме (рис. 65).

В этой серии опытов пермутирование было начато раствором хлористого кальция; 100 г породы поглотили при этом 8,04 м-экв. кальция. Если принять во внимание, что при действии раствора хлористого бария порода отдала в раствор 1,70 м-экв. кальция, то поглотительная способность ее по отношению к кальцию выразится цифрой 9,74 м-экв. на 100 г, между тем как эта же способность по отношению к барию при первом пермутировании выразилась числом 12,21 м-экв; объяснение этого расхождения чисел будет дано ниже.

Начиная со второго опыта и до шестого включительно пермутирование велось раствором хлористого бария. Поглощение бария сопровождалось

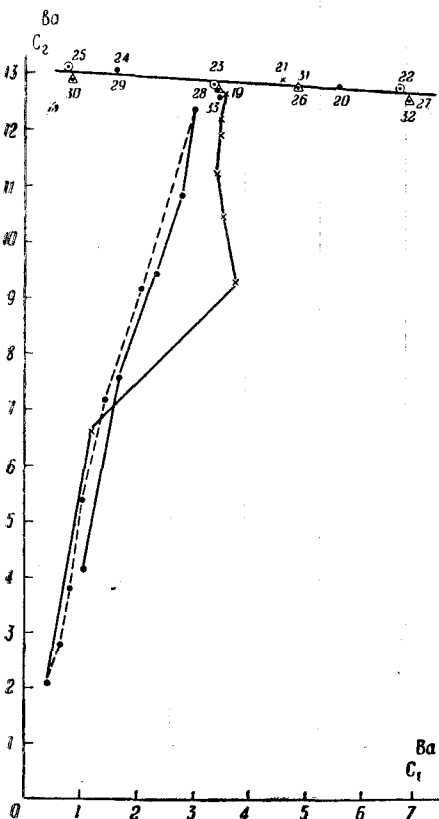


Рис. 65. Кровля II пласта шахты I

Кровля Второго пласта шахты 1. Капитальной.
В первом опыте 100 мл воды и 100 мл раствора CaCl_2

$\frac{c_{\text{Ca}_2}}{c_{\text{Ca}_1}}$	№ опыта	c_{Ca_1}	c_{Ba_1}	c_{Ca_2}	c_{Ba_2}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-экв.		K	$\frac{c_{\text{Ba}_2}}{c_{\text{Ba}_1}}$
							BaO	CaO		
5,94	1	1,64	—	9,74	—	—	0,00	—8,04	—	—
4,6	2	1,44	1,04	6,63	4,07	10,70	-4,07	+3,11	0,85	3,91
4,82	3	1,04	1,64	5,02	7,48	12,50	-3,41	+1,61	0,95	4,56
4,90	4	0,77	2,31	3,77	9,48	13,25	-2,00	+1,25	0,84	4,10
4,70	5	0,59	2,77	2,77	10,81	13,58	-1,33	+1,00	0,83	3,90
6,24	6	0,37	2,95	2,31	12,30	14,61	-1,49	+0,46	0,67	4,17
5,00	7	1,14	2,11	5,69	9,11	14,80	+3,19	-3,38	0,86	4,32
4,60	8	1,74	1,45	7,99	7,16	15,15	+1,95	-2,30	1,07	4,94
4,61	9	2,13	1,08	9,81	5,38	15,19	+1,78	-1,82	1,08	4,99
4,08	10	2,81	0,86	11,47	3,78	15,25	+1,60	-1,66	1,08	4,4
3,75	11	3,31	0,63	12,42	2,80	15,22	+0,98	-0,95	1,18	4,44
3,75	12	3,56	0,45	13,37	2,13	15,50	+0,67	-0,95	1,26	4,73
4,59	13	2,32	1,19	10,66	6,60	17,26	-4,47	+2,71	1,21	5,55
4,68	14	1,70	3,76	7,96	9,33	17,29	-2,73	+2,70	0,53	2,48
6,63	15	1,05	3,52	6,96	10,42	17,38	-1,09	+1,00	0,45	2,96
9,6	16	0,66	3,45	6,32	11,25	17,57	-0,83	+0,64	0,34	3,26
	17	0,33	3,46	—	11,86	—	-0,61	0,00		3,43
	18	0,29	3,53	6,92	12,15	19,07	-0,29	+0,60		3,44
	19		3,55		12,54		-0,39			3,53
	20		5,46		12,70		-0,16			2,3
	21		4,56		12,83		-0,13			2,81
	22		6,73		12,63		+0,20			1,88
	23		3,33		12,81		-0,18			3,85
	24		1,63		12,95		-0,14			7,94
	25		0,79		13,07		-0,12			16,54
	26		4,88		12,72		+0,35			2,60
	27		6,88		12,56		+0,16			1,83
	28		3,41		12,69		-0,13			3,72
	29		1,64		13,00		-0,31			7,93
	30		0,85		12,88		+0,12			15,1
	31		4,87		12,69		+0,19			
	32		6,87		12,56		+0,13			
	33		3,45		12,50		+0,06			
	34 NaCl		3,65		2,88		+9,62			

Среднее 4,30

Среднее 12,63

выделением кальция в раствор, причем эквивалентности между поглощенным и выделенным катионами не наблюдалось; вместе с этим c_2 суммарное все время росло, а постоянная Стадникова меняла свою величину; между тем поглощение бария, рассматриваемое само по себе, было пропорционально концентрации этого катиона в растворе, и отношение $c_2^{\text{Ba}} : c_1^{\text{Ba}}$ сохраняло свою величину; на диаграмме поглощение бария выражалось прямой линией. При перемутивании раствором хлористого бария поглощательная способность породы достигла прежней величины (12,30 м-экв.) при более низкой концентрации хлористого бария в растворе (2,95 м-экв.). В следующих шести опытах (7—12) при перемутивании раствором хлористого кальция c_2 суммарное и постоянная Стадникова продолжали расти, между количествами поглощенного и выделенного в раствор катионов не было эквивалентности, отдача же бария в раствор происходила пропорционально падению концентрации в растворе, и отношение $c_2^{\text{Ba}} : c_1^{\text{Ba}}$ продолжало сохранять постоянную величину, лишь немного повысив ее; в связи с этим

на диаграмме отдача бария в раствор изображается прямой (пунктирная линия), немного сдвинутой к оси ординат. Расхождение кривых обогащения и обеднения барием ясно видно (гистерезис), но так как концентрация бария в растворе после пермутирования хлористым кальцием росла медленно, то и гистерезис выражен не так резко; процессы обогащения и обеднения породы барием близки к обратимости. Иначе говоря, поглотительная способность аргиллита не депрессировалась при этом хлористым барием, так как концентрации последнего в растворе оставались низкими (максимум 2,95 м-экв.).

В опыте 13 начато новое пермутирование хлористым барием, прилитый раствор которого был разбавлен вдвое; после установления равновесия концентрация бария в растворе была невелика (1,19 м-экв. в 100 мл), и кривая обогащения круто поднялась вверх, идя почти параллельно кривой обеднения барием; и в этом случае процесс был близок к обратимому. Надо, однако, заметить, что новая кривая оказалась несколько сдвинутой влево к оси ординат, так как аргиллит показал несколько большую поглотительную способность ($c_2^{Ba} : c_1^{Ba} = 5,55$).

В опыте 14 прилито 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария; концентрация в растворе к моменту равновесия достигла значительной величины (3,76 м-экв.), в связи с чем поглотительная способность аргиллита оказалась пониженной ($c_2^{Ba} : c_1^{Ba} = 2,48$); кривая обогащения резко уклонилась вправо.

В следующих опытах (15—19 включительно) вместо снятых 100 мл раствора приливали 100 мл разбавленного вдвое раствора хлористого бария; в опытах 15 и 16 концентрация бария в растворе к моменту равновесия немного падала, аргиллит же поглощал значительное количество бария, и кривая обогащения, несколько отклонившись влево, круто поднялась вверх. В следующих трех опытах концентрация в растворе не менялась, но кривая обогащения поднималась вверх параллельно оси ординат, так как аргиллит проявлял еще способность поглощать барий.

В опыте 20 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прилито 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария; концентрация в растворе сильно возросла, но аргиллит поглотил очень мало бария (0,16 м-экв.) и кривая, естественно, сильно уклонилась вправо (точки 19 и 20 не соединены прямой).

В опытах 21 к равновесному раствору вместо снятых 100 мл прилито 100 мл разбавленного раствора хлористого бария; концентрация в растворе упала, и аргиллит поглотил незначительное количество (0,13 м-экв.) бария.

В опыте 22 к равновесному раствору прилили 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария, а в следующих трех опытах по 100 мл воды и т. д. до опыта 34, когда вместо воды был прилит 6%-ный раствор поваренной соли.

В опытах 19—33 аргиллит то отдавал небольшие количества бария, то поглощал, в общем же величина c_2^B менялась очень мало: от 12,50 в опыте 33 до 13,07 в опыте 25. Среднее значение этой величины из 15 опытов (от 19 до 33 включительно) составило 12,76 м-экв. Среднее из четырех опытов (20, 22, 27 и 32) при максимальных значениях для c_1^{Ba} равно 12,61; среднее же из двух опытов (25 и 30) при минимальном значении для c_1^{Ba} составило 12,96, что указывает на рост величины c_2^{Ba} при разбавлениях водой; о том же говорит и ход изменения отношения $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$; эта величина растет скорее, чем требуется по уравнению

$$\frac{c_2^n}{c_1^n} = \frac{c_2'}{c_1'} (n - 1)^2 .$$

Если через все точки для опытов 20—32 на диаграмме взять среднее направление (графически взять среднюю линию), то получится тот же вывод: при разбавлениях водой c_2^{Ba} растет (прямая поднимается в направлении справа налево).

Депрессирующее влияние высоких концентраций хлористого бария на поглотительную способность глинистых образований особенно ярко проявляется при опытах пермутирования породы из почвы Первого пласта шахты 8; своим поведением эта порода сильно напоминает аргиллит из кровли Второго пласта шахты I Капитальной. Это обстоятельство представляет большой интерес с геохимической точки зрения, так как кровля Второго пласта шахты I и почва Первого пласта шахты 8 отлагались одновременно, причем обломочный материал приносился из одного источника; к этому вопросу придется вернуться ниже.

Исследование почвы Первого пласта шахты 8 показало также, что при действии на породу одного лишь раствора хлористого бария с периодическими разбавлениями водой и добавлениями раствора хлористого бария (опыты 30—52) наблюдается постепенное понижение содержания бария в породе вследствие систематической отдачи этого катиона при разбавлении раствора водой, как это ясно показывают числа табл. 141 и ход кривых на диаграммах 66, 67 и 68 для опытов 30—52; на диаграмме 66 представлены результаты первых 24 опытов, а на диаграммах 67 и 68 — результаты остальных опытов, причем масштаб ординат для этих последних двух диаграмм был увеличен вдвое, так как при малом масштабе кривые сливаются друг с другом и ход их остается неясным.

В опыте 16 было прилито 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария, вследствие чего концентрация равновесного раствора сильно возросла и сейчас же сказалось ее депрессирующее влияние на поглотительную способность породы: c_2^{Ba} составило только 2,30 м-экв. при $c_1^{Ba} = 5,00$ м-экв., между тем как в опыте 3 та же величина достигла 3,42 м-экв. при $c_1^{Ba} = 2,66$.

В опытах 17, 18 и 19 приливали по 100 мл разбавленного раствора хлористого бария, вследствие чего концентрация равновесного раствора медленно понижалась, а в связи с этим порода поглощала барий. На диаграмме соответствующий отрезок кривой отклонился влево к оси ординат и поднялся заметно вверх. В этих опытах наблюдается снова большое сходство в коллоидно-химическом отношении кровли Второго пласта шахты I и почвы Первого пласта шахты 8.

В опыте 20 снова прилит неразбавленный раствор хлористого бария, а в опытах 21, 22 и 23 — разбавленные растворы; в результате кривая поднялась вверх и сдвинулась вправо (опыт 20), и затем в двух опытах (21 и 22), поднимаясь вверх, переместилась влево и в третьем опыте (опыт 23) незначительно поднялась вверх, показав едва заметный сдвиг вправо.

В опыте 24 прилили 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария; несмотря на резкое повышение концентрации раствора, порода не поглотила заметных количеств бария (0,05 м-экв. — величина, близкая к ошибке опыта); можно было думать, что поглотительная способность породы уже исчерпана, но это оказалось не так в действительности. Начиная с опыта 25, вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 100 мл воды в четырех опытах, затем 100 мл раствора хлористого бария в двух опытах, а после этого снова воду и т. д. до конца. Относящиеся сюда числа таблицы говорят, что при этих опытах порода обогащалась

Почва Первого пласта шахты 8 Таблица 141

№ опыта	c_{Ba_1}	c_{Ba_2}	Отдано в раствор BaO м-экв.	$c_{Ba_2} : c_{Ba_1}$
1	7,76	2,63	-2,63	
2	4,23	1,06	+1,57	
3	2,66	3,42	-2,36	
4	1,65	1,82	+1,6	
5	0,99	1,13	+0,69	
6	0,53	0,97	+0,16	
7	2,25	1,38	-0,41	
8	3,07	1,99	-0,61	
9	3,56	2,18	-0,19	
10	3,85	2,18	0,00	
11	2,06	1,48	+0,70	
12	1,23	0,90	+0,58	
13	0,73	0,29	+0,61	
14	2,07	1,09	-0,80	
15	2,78	1,64	-0,55	
16	5,00	2,30	-0,66	
17	4,28	2,64	-0,34	
18	3,25	2,88	-0,24	
19	3,81	3,01	-0,13	
20	5,57	3,25	-0,24	
21	4,60	3,48	-0,23	
22	4,14	3,46	-0,08	
23	4,23	3,78	-0,22	
24	6,52	3,83	-0,05	0,587
25	3,27	3,79	+0,04	1,16
26	1,67	3,64	+0,15	2,18
27	0,91	3,26	+0,38	3,58
28	0,51	2,98	+0,28	5,84
29	4,45	4,04	-1,06	0,91
30	6,57	4,37	-0,33	0,665
31	3,34	4,08	+0,29	1,22
32	1,71	3,88	+0,20	2,27
33	0,94	3,45	+0,43	3,67
34	0,52	3,21	+0,24	6,17
35	4,39	4,64	-1,43	1,06
36	6,56	4,86	-0,22	0,74
37	3,37	4,39	+0,47	1,30
38	1,75	4,08	+0,31	2,33
39	0,97	3,60	+0,48	3,71
40	0,53	3,39	+0,22	6,4
41	4,41	4,70	-1,32	1,07
42	6,58	4,91	-0,21	0,746
43	3,44	4,62	+0,29	1,34
44	1,81	4,15	+0,47	2,29
45	0,96	3,90	+0,25	4,06
46	0,59	3,33	+0,57	5,64
47	4,38	4,94	-1,61	1,13
48	6,50	5,45	-0,51	0,84
49	3,41	4,68	+0,77	1,38
50	1,81	4,15	+0,53	2,29
51	1,03	3,54	+0,61	3,44
52	0,60	3,09	+0,45	5,15

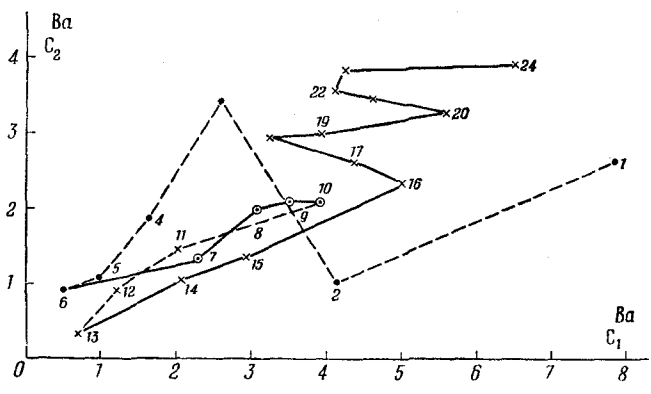


Рис. 66. Почва пласта I шахты 8

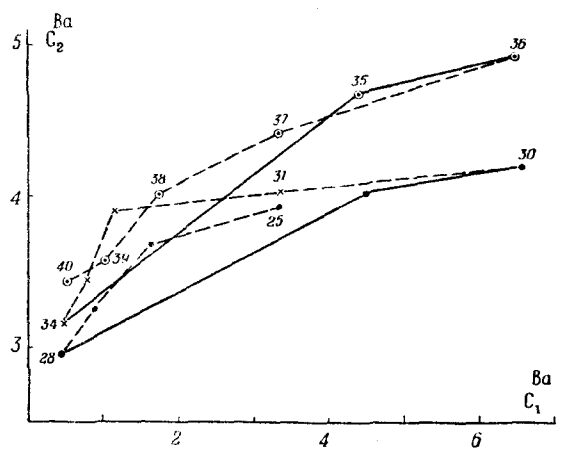


Рис. 67. Почва пласта I шахты 8

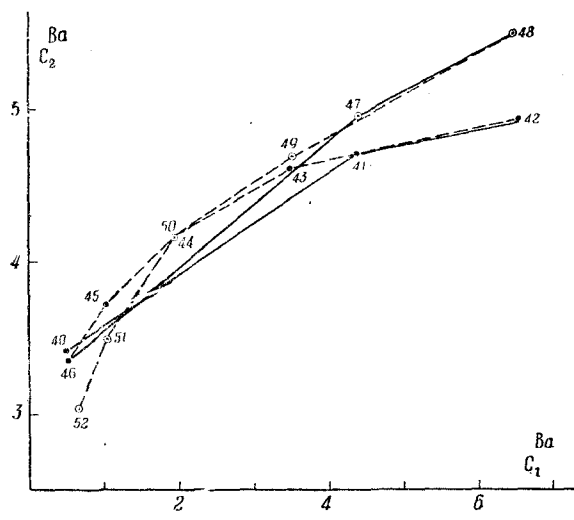


Рис. 68. Почва пласта I шахты 8

барием в крепких растворах; с каждым новым туром опытов c_2 становилось все больше при максимальной концентрации бария в растворе; начиная с 3,83 в опыте 24, оно постепенно поднималось до 5,45 в опыте 48, как это видно из сопоставления:

Опыт	24	30	36	42	48
c_2	3,83	4,37	4,86	4,91	5,45

При разбавлениях водой порода отдавала в раствор несколько больше бария, чем поглощала, и кривые обеднения барием явно склоняются книзу; тем не менее в первых трех циклах c_2 при минимальной концентрации бария в растворе каждый раз становится больше, в четвертом туре сохраняет свою величину, и только в пятом (опыты 50, 51 и 52) резко падает; кривая обеднения круто загибается вниз; это ясно видно из сопоставления чисел:

Опыт	28	34	40	46	52
c_2	2,98	3,21	3,39	3,33	3,09

и хода кривых на диаграммах 67 и 68.

О том же говорит и ход изменения отношения $c_2^{\text{Ba}} : c_1^{\text{Ba}}$, именно: при максимальных концентрациях (опыты 24, 30, 36, 42 и 48) оно все время растет, а при минимальных — растет в первых трех опытах (28, 34, 40) и падает в последних двух (опыты 46 и 52).

В связи с таким ходом изменения c_2 ее величина при максимальных концентрациях бария в растворе далеко не достигает той величины, какая вычисляется по уравнению

$$c_2^n = c_1' K^{n-1},$$

где $K = c_2' : c_1'$, что ясно видно из сопоставления:

c_2 вычисл.	9,32	10,64	11,84	11,94	13,44
c_2 найд.	5,84	6,47	6,40	5,64	5,15

Эти отношения между найденными и вычисленными величинами для c_2 также говорят о подъеме кривых при росте концентрации в растворе и падении их при разбавлении. Таким образом, порода из почвы Первого пласта шахты 8, показывая сходство в некоторых отношениях с аргиллитом из кровли Второго пласта шахты 1, которое говорит об одном и том же источнике кластического материала, имеет и ряд существенных отличий, которые говорят о различии в условиях отложения. Почва Первого пласта утратила присущую кровле Второго пласта способность не реагировать, достигнув предела насыщения барием, на увеличение концентрации раствора и его разбавление; потеря этой способности произошла под влиянием проветривания и прогревания солнцем.

Интересные результаты дало исследование поведения аргиллита из кровли Мощного пласта в том случае, когда пермутирование было начато раствором хлористого кальция; здесь обнаружилось со всей ясностью, как и при пермутировании в том же порядке аргиллита из кровли Второго пласта шахты 1 Капитальной, депрессирующее влияние крепких растворов хлористого бария на поглощательную способность глинистой породы. Следствием этого и является расхождение кривых обогащения и обеднения породы барием (гистерезис); чем меньше концентрация бария в растворе, тем больше сближаются эти кривые. Результаты этого исследования собраны в табл. 142 и представлены на диаграммах 69 и 70; масштаб второй диаграммы увеличен вдвое.

Числа таблицы показывают, что после первого пермутирования раствором хлористого кальция обогащение аргиллита барием (опыты 2—8 вкл.) проходило соответственно закону Генри, отношение $c_2^{\text{Ba}} : c_1^{\text{Ba}}$ сохраняло свою величину (в среднем 4,10) и соответствующие точки на диаграмме 69 ложились на прямую линию АВ.

Кровля Мощного пласта шахты 18; 40 г аргиллита, 50 мл воды и 150 мл раствора CaCl_2 (в 100 мл — 0,1820 г CaO). При пермутировании BaCl_2 выделилось в раствор 7,45 м-эquiv. CaO на 100 г породы

$c_{\text{Ca}_2} : c_{\text{Ca}_1}$	№ опыта	c_{Ca_1}	c_{Ba_1}	c_{Ca_2}	c_{Ba_2}	c_2 суммарное	Отдано в раствор м-эquiv.		K	$c_{\text{Ba}_2} : c_{\text{Ba}_1}$
							BaO	CaO		
—	1	4,50	0,00	9,32	0,00	—	0,00	-1,87	—	—
2,31	2	2,81	1,09	6,50	3,84	10,34	-3,84	+2,82	1,53	3,53
2,64	3	1,71	1,78	4,68	6,93	11,61	-3,09	+1,82	1,47	3,89
3,07	4	1,13	2,30	3,47	9,17	12,64	-2,24	+1,21	1,30	3,99
2,51	5	0,84	2,60	2,11	11,24	13,35	-2,07	+1,36	1,72	4,32
2,40	6	0,57	2,97	1,36	12,19	13,55	-0,95	+0,75	1,71	4,10
4,00	7	0,31	3,12	1,22	13,29	14,51	-1,10	+0,14	0,06	4,26
3,30	8	0,24	3,32	0,79	14,45	15,24	-1,16	+0,43	1,32	4,35
3,96	9	1,03	2,28	4,08	11,35	15,43	+3,10	-3,29	1,26	4,98
3,75	10	1,70	1,65	6,37	8,81	15,18	+2,54	-2,29	1,42	5,34
3,96	11	2,09	1,20	8,28	6,93	15,21	+1,88	-1,91	1,46	5,78
4,04	12	2,39	1,04	9,66	4,74	14,40	+2,19	-1,38	1,13	4,56
4,04	13	2,63	0,62	10,62	4,25	14,87	+0,49	-0,96	1,70	6,85
3,41	14	3,29	0,50	11,23	3,31	14,54	+0,94	-0,61	1,94	6,62
3,15	15	3,67	0,35	11,55	2,81	14,36	+0,50	-0,32	2,55	8,03
3,54	16	2,43	1,32	8,52	6,38	14,98	-3,57	+2,96	1,39	4,83
4,25	17	1,59	2,00	6,75	8,26	15,01	-1,88	+1,86	0,97	4,13
5,71	18	1,00	2,55	5,71	9,77	15,48	-1,51	+1,04	0,67	3,83
6,83	19	0,70	4,71	4,78	11,19	15,97	-1,42	+0,93	0,35	2,37
11,17	20	0,39	2,28	4,57	11,56	16,13	-0,37	+0,21	0,45	5,07
	21	0,16	1,12	—	11,65	—	-0,09	0,00	—	0,40
	22		0,56	—	11,65	—	0,00	—	—	—
	23		3,71	—	13,11	—	-1,46	—	—	—
	24		1,88	—	12,98	—	+0,13(?)	—	—	—
	25		0,94	—	12,98	—	0,00	—	—	—
	26		0,47	—	12,98	—	0,00	—	—	—
	27		4,52	—	13,63	—	-0,65	—	—	3,01
	28		6,60	—	13,96	—	-0,33	—	—	2,12
	29		3,30	—	13,96	—	0,00	—	—	4,23
	30		1,67	—	13,88	—	+0,08	—	—	8,31
	31		0,83	—	13,88	—	0,00	—	—	16,70
	32		0,42	—	13,88	—	0,00	—	—	33,0
	33		4,49	—	14,53	—	-0,65	—	—	3,21
	34		6,60	—	14,82	—	-0,29	—	—	2,24
	35		3,34	—	14,62	—	+0,20	—	—	4,38
	36		1,64	—	14,52	—	+0,10	—	—	8,85
	37		0,86	—	14,44	—	+0,08	—	—	16,79
	38		0,44	—	14,36	—	+0,08	—	—	32,64
	39		4,48	—	15,13	—	-0,77	—	—	3,39
	40		6,56	—	15,57	—	-0,44	—	—	2,37
	41		3,36	—	15,16	—	+0,41	—	—	4,51
	42		1,73	—	14,94	—	+0,22	—	—	8,63
	43		0,87	—	14,89	—	+0,05	—	—	17,10
	44		0,45	—	14,81	—	+0,08	—	—	32,90
	45		4,44	—	15,77	—	-0,96	—	—	3,55
	46		6,56	—	16,15	—	-0,38	—	—	2,46
	47		3,37	—	15,67	—	+0,48	—	—	4,65
	48		1,75	—	15,38	—	+0,29	—	—	8,78
	49		0,91	—	15,21	—	+0,17	—	—	16,60
	50		0,47	—	14,61	—	+0,60	—	—	31,18
	51		4,41	—	14,92	—	-0,31	—	—	3,31
	52		6,48	—	15,60	—	-0,68	—	—	2,41
	53		3,38	—	14,89	—	+0,71	—	—	4,40
	54		1,80	—	14,37	—	+0,52	—	—	8,01
	55		0,92	—	14,27	—	+0,10	—	—	15,5
	56		0,48	—	14,17	—	+0,11	—	—	30,00
	57		4,40	—	15,42	—	-1,25	—	—	3,50
	58		6,49	—	16,04	—	-0,62	—	—	2,50
	59	3% NaCl	5,13	—	5,61	—	+9,43	—	—	—

Процесс обеднения породы барием при новом пермутировании раствором хлористого кальция (опыты 9—15 вкл.) уже сопровождался изменениями величины отношения $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$, в связи с чем на диаграмме кривая обеднения барием имеет выпуклый к оси ординат вид; кривые явно разошлись, но значительно меньше, чем в том случае, когда пермутирование аргиллита было начато 0,1 н. раствором хлористого бария.

При новом пермутировании раствором хлористого бария в первых опытах (16, 17 и 18), когда концентрация бария в растворе росла медленно (приливался разбавленный раствор хлористого бария), поглощение бария протекало нормально, и кривая обогащения круто поднималась вверх, лишь слегка уклоняясь вправо от кривой обеднения; когда же приливанием неразбавленного раствора хлористого бария концентрация раствора сразу была значительно повышена (опыт 19), поглощательная способность аргиллита упала ($c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ резко уменьшилось), и кривая обогащения отклонилась вправо.

После этого к равновесным растворам после снятия 100 мл приливали 100 мл воды (опыты 20, 21 и 22); в первых двух опытах аргиллит поглощал барий из раствора, а в третьем содержание бария в нем не изменилось, концентрация же раствора снизилась до 0,56 м-экв. В опыте 23 был прилит неразбавленный раствор хлористого бария; порода поглотила значительное количество бария (1,46 м-экв.), а на диаграмме кривая довольно резко поднялась вверх.

При новых трех разбавлениях водой (опыты 24, 25 и 26) аргиллит только в опыте 24 отдал в раствор незначительное количество бария (0,13 м-экв.), в остальных же двух опытах имело место только разбавление раствора без поглощения и отдачи бария.

В следующих двух опытах (27 и 28) приливался неразбавленный раствор хлористого бария, причем аргиллит показал лишь слабую поглощательную способность, в связи с чем концентрация бария в растворе сильно возросла, а на диаграмме кривая полого вытянулась вправо до точки 28. Новые четыре опыта разбавления водой (опыты 29—32 вкл.) не сопровождалось изменением содержания бария в породе; концентрация раствора сильно упала, и на диаграмме содержание бария в аргиллите выразилось прямой, параллельной оси абсцисс; отношение $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ в опытах 28—32 росло почти согласно уравнению

$$\frac{c_2^n}{c_1^n} = \frac{c_2^i}{c_1^i} \cdot 2^{n-1},$$

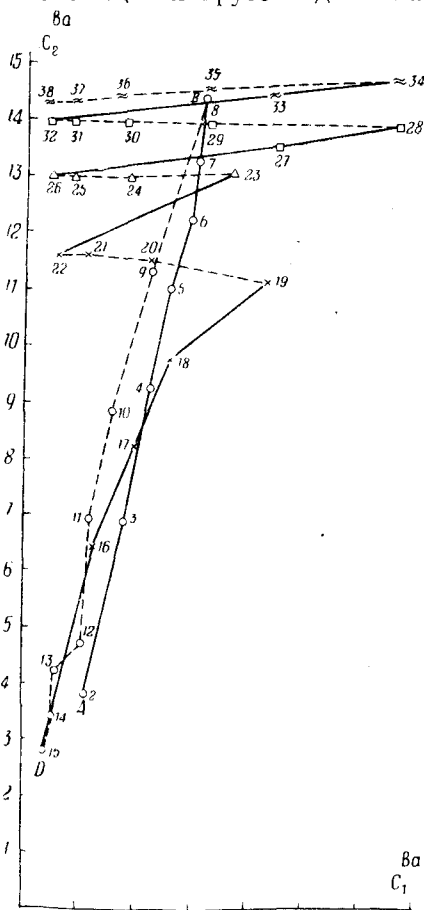


Рис. 69. Кривая Мощного пласта. Пермутирование начато раствором хлористого кальция

как это видно из сопоставления:

Опыт	28	29	30	31	32
$c_2 : c_1$ вычисл.	—	4,24	8,48	16,96	33,92
$c_2 : c_1$ найд.	2,12	4,23	8,31	16,7	33,00

Однако в опыте 32 расхождение вычисленной и найденной величины для $c_2 : c_1$ выходит за пределы ошибок опыта, причем найденная величина меньше вычисленной; это говорит о том, что и в опытах 30 и 31 расхождение между вычисленными и найденными величинами не является результатом ошибок опытов, а указывает на понижение содержания бария в аргиллите при разбавлениях раствора водой; за это говорит также определенный ход величины расхождения между вычисленными и найденными значениями для $c_2 : c_1$;

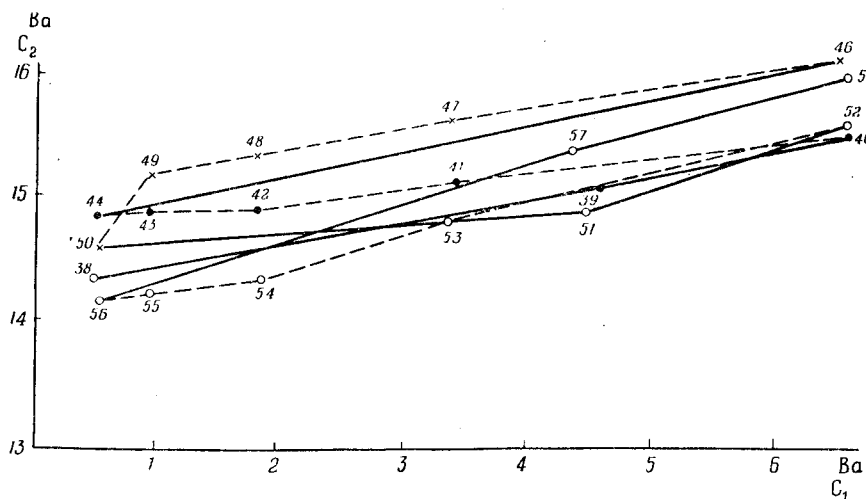


Рис. 70. Кровля Мощного пласта

это понижение незаметно на найденных значениях для c_2^{Ba} и на диаграмме. В следующих опытах будет видно, что изменение величины $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ верно указало на тенденцию породы отдавать барий при разбавлениях водой, причем в каждой новой серии опытов разбавлений расхождение становится все больше и больше, т. е. способность породы отдавать барий в раствор закономерно возрастает. На диаграмме 71 кривые обеднения все более круто склоняются книзу. Вычисленные и найденные значения для отношения $c_2^{Ba} : c_1^{Ba}$ сопоставлены в табл. 143.

Необходимо отметить, что растущее отставание найденной величины $c_2 : c_1$ от вычисленной объясняется также увеличением поглотительной способности породы в крепких растворах хлористого бария в каждой следующей серии, кроме четвертой; это влечет за собой постепенный рост значения $c_2 : c_1$, которое кладется в основу вычислений.

В последнем опыте 59 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прилито 100 мл 6%-ного раствора хлористого натрия; порода отдала в раствор 9,43 м-экв. бария и удержала из поглощенного ранее 5,6 м-экв., которые не пермутировались раствором поваренной соли.

Самая высокая концентрация бария в аргиллите достигла в этой серии опытов 16,15 м-экв. на 100 г породы (опыт 46); она значительно ниже, чем предельная величина (18,0 м-экв.), достигнутая в предыдущей серии опытов с этим же аргиллитом (табл. 139, опыт 23); в последнем случае

значительное нарастание величины c_2 имело место при медленном понижении концентрации раствора (опыты 4, 5, 6, 7 и 9, 10, 11, 12, 13), когда было поглощено 2,92 м-эquiv. бария.

Следующие две серии опытов с тем же аргиллитом показали, что повышение предела насыщения породы барием обусловлено именно значительным поглощением этого катиона в периоды медленных падений концентраций раствора. Первая из следующих серий привела к той же предельной концентрации бария в аргиллите (15,85 вместо 16,1 м-эquiv.), а вторая — к еще меньшей (13,53 м-эquiv.); в обеих сериях не было периодов медленного понижения концентраций раствора. В обеих сериях пермутирование начато очень слабым раствором хлористого бария. В первой серии (табл. 144) после слабого раствора хлористого бария перешли непосредственно к приливанью неразбавленных растворов, вследствие чего равновесные концентрации в растворе быстро росли (опыты 2, 3, 4 и 5), поглощательная же способность аргиллита резко падала; отношение $c_2 : c_1$ в первом опыте выражалось цифрой 56,5, а в пятом — 1,93. На диаграмме 71 кривая обогащения сильно уклонилась вправо, поднявшись вверх до 15,07 м-эquiv.

В опытах 6, 7, 8 и 9 равновесные растворы разбавлялись водой; в двух опытах (6 и 9) порода поглотила незначительные количества бария (величины лежат почти в пределах ошибок опыта), а в двух других (7 и 8) отдала в раствор незначительные количества; в среднем, можно сказать, содержание бария в породе не менялось и на диаграмме выражалось прямым отрезком. В соответствии с этим отношение $c_2 : c_1$ росло соответственно уравнению

$$\frac{c_2^n}{c_1^n} = \frac{c_2'}{c_1'} 2^{n-1}$$

и найденные величины показывали удовлетворительные совпадения с вычисленными:

Опыт	5	6	7	8	9
Найдено	1,93	3,88	7,66	14,93	30,6
Вычислено	—	3,86	7,72	15,44	30,88

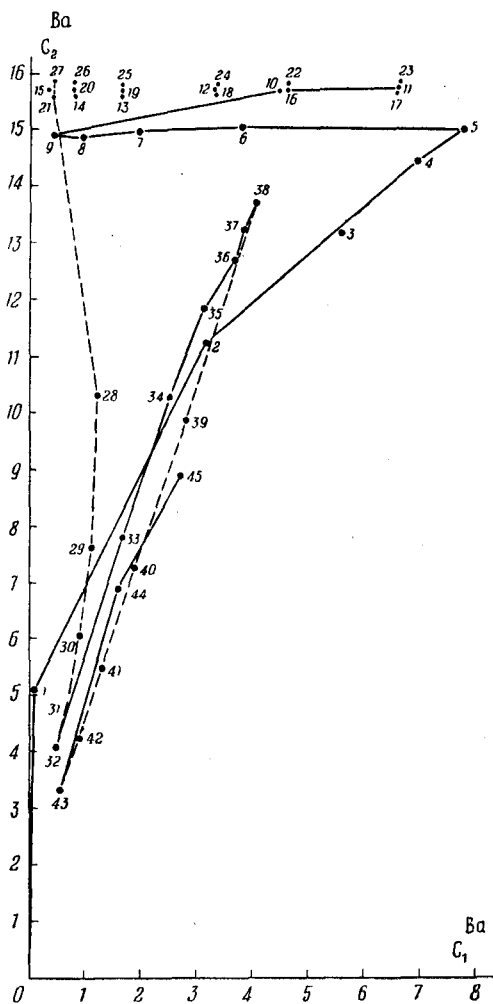


Рис. 71. Кривая Мощного пласта

Таблица 143

1-я серия разбавлений	Опыт	34	35	36	37	38
	Найдено	2,24	4,38	8,55	16,79	32,61
	Вычислено	—	4,48	8,96	17,92	35,84
2-я серия разбавлений	Опыт	40	41	42	43	44
	Найдено	2,37	4,51	8,63	17,1	32,9
	Вычислено	—	4,74	9,48	18,96	37,92
3-я серия разбавлений	Опыт	46	47	48	49	50
	Найдено	2,46	4,65	8,78	16,6	31,1
	Вычислено	—	4,92	9,84	19,68	39,36
4-я серия разбавлений	Опыт	52	53	54	55	56
	Найдено	2,41	4,41	8,00	15,51	30
	Вычислено	—	4,82	9,62	19,28	38,56

В следующих двух опытах (10 и 11), когда были прилиты неразбавленные растворы хлористого бария, аргиллит поглотил заметные количества бария, и содержание его в породе поднялось до 15,82; на диаграмме кривая пошла вверх и вправо.

В следующих затем четырех опытах разбавления водой аргиллит то отдавал, то поглощал незначительные количества бария; содержание этого катиона в породе осталось практически без изменения: 15,74 в опыте 12 и 15,70 в опыте 15. На диаграмме содержание бария в породе выразилось отрезком прямой; соответственно отношение $c_2 : c_1$ менялось согласно вышеприведенному уравнению:

Опыт	11	12	13	14	15
Найдено	2,38	4,71	9,27	18,51	38,3
Вычислено	—	4,76	9,52	19,04	38,08

В опытах 16 и 17 приливался неразбавленный раствор хлористого бария; в первом из них порода отдала в раствор незначительное количество бария (0,05 м-экв.), а во втором поглотила 0,02 м-экв.; обе эти величины лежат в пределах ошибок опыта; можно, следовательно, сказать, что содержание бария в породе не изменилось.

При следующих четырех опытах разбавления (18, 19, 20 и 21) содержание бария в породе снова не менялось; в соответствии с этим отношение $c_2 : c_1$ изменялось согласно вышеприведенному уравнению и вычисленные для него величины удовлетворительно совпадали с найденными:

Опыт	17	18	19	20	21
Найдено	2,34	4,68	9,40	18,90	36,3
Вычислено	—	4,68	9,36	17,72	37,44

В опытах 22 и 23 был прилит неразбавленный раствор хлористого бария; в первом из них порода поглотила заметное количество бария (0,21 м-экв.), а во втором никакой реакции не было. При разбавлении

Таблица 144

Кровля Мощного пласта; 40 г аргиллита, 175 мл воды
и 25 мл раствора BaCl_2 (0,6767); начало 10/IX 1948 г.

№ опыта	Ba		Отдано в раствор м-эquiv. BaO	Ba	
	c_1	c_2		c_2 c_1	Ba c_1
1	0,09	5,05	-5,05		56,5
2	3,16	11,31	-6,26		3,58
3	5,59	13,27	-1,96		2,37
4	6,96	14,54	-1,27		2,10
5	7,78	15,07	-0,53		1,93
6	3,89	15,10	-0,03		3,88
7	1,96	15,01	+0,09		7,66
8	1,00	14,93	+0,08		14,93
9	0,49	14,97	-0,04		30,60
10	4,52	15,66	-0,69		3,50
11	6,64	15,82	-0,16		2,38
12	3,34	15,74	+0,08		4,71
13	1,69	15,66	+0,08		9,27
14	0,845	15,64	0,000		18,51
15	0,41	15,70	-0,06		38,30
16	4,58	15,65	+0,05		3,42
17	6,69	15,67	-0,02		2,34
18	3,345	15,67	0,000?		4,68
19	1,67	15,70	-0,03?		9,40
20	0,83	15,70	-0,01?		18,90
21	0,43	15,62	+0,08		36,30
22	4,58	15,83	-0,21		3,46
23	6,70	15,84	-0,01?		2,36
24	3,35	15,84	0,000		4,72
25	1,68	15,80	+0,04?		9,41
26	0,83	15,85	-0,05		19,09
27	0,42	15,82	+0,03		37,67
28	1,30	10,36	+5,46		7,97
29	1,20	7,62	+2,74		6,35
30	0,91	5,06	+1,56		6,66
31	0,71	4,81	+1,25		6,77
32	0,50	4,09	+0,72		8,20
33	1,71	7,80	-3,71		4,56
34	2,58	10,31	-2,54		4,00
35	3,19	11,86	-1,52		3,71
36	3,63	12,71	-0,85		3,50
37	3,90	13,29	-0,58		3,40
38	4,06	13,79	-0,50		3,40
39	2,80	9,92	+3,87		3,50
40	1,91	7,37	+2,55		3,86
41	1,33	5,49	+1,88		4,10
42	0,92	4,21	+1,28		4,58
43	0,63	3,35	+0,86		5,30
44	1,80	6,87	-3,52		
45	2,71	8,86	-1,99		

водой в следующих четырех опытах (24, 25, 26 и 27) содержание бария в породе не менялось, и отношение $c_2 : c_1$ росло согласно вышеприведенному уравнению:

Опыт	23	24	25	26	27
Найдено	2,36	4,72	9,41	19,09	37,67
Вычислено	—	4,72	9,44	18,88	37,66

Таким образом, в этой серии опытов аргиллит, достигнув предельного насыщения барием (среднее из 10 опытов — 15,77 м-эquiv.), больше не менял своего состава ни при падении, ни при возрастании концентрации в растворе; величина K показывала лишь небольшие коле-

бания около средней величины, не превышавшие одного процента, т. е. лежавшие в пределах ошибок опыта.

Рассматривая результаты двух последних серий опытов с одним и тем же аргиллитом из кровли Мощного пласта шахты 18, видим, что сравнительно небольшие изменения в порядке и характере пермутирования вызывают резкие изменения в поведении глинистой породы; когда пермутирование было начато раствором хлористого кальция, аргиллит упорно сохранял свою реакционную способность и, достигнув предела насыщения барием, продолжал отдавать барий при разбавлениях растворов и поглощать при повышении концентрации; когда же пермутирование было начато слабым раствором хлористого бария и продолжалось уже со второго опыта крепкими растворами, результат получился иной: аргиллит после достижения предельного насыщения не обнаружил реакционной способности; содержание бария в нем не менялось ни при разведениях растворов, ни при увеличениях концентрации бария в них; действием крепких растворов хлористого бария без пермутирования хлористым кальцием у аргиллита была депрессирована способность ко всем реакциям, кроме одной — обмена катионами; эта реакция была прослежена дальше путем пермутирования аргиллита растворами хлористых кальция и бария.

В опытах 28—32 пермутирование производилось растворами хлористого кальция при очень низкой концентрации хлористого бария в растворе (0,42 м-экв.). Порода отдала в раствор довольно много бария (5,46 м-экв.), в связи с чем концентрация бария в растворе возросла, и кривая обеднения барием направилась вправо и вниз. В следующих опытах потеря аргиллитом бария нормально падала от опыта к опыту, а концентрация бария в растворе медленно уменьшалась; в соответствии с этим на диаграмме кривая обеднения барием направлялась вниз и влево. После опыта 32 пермутирование производилось раствором хлористого бария; на диаграмме кривая обогащения барием круто поднимается вверх (опыты 33—38), что объясняется не повышением поглотительной способности аргиллита, а большим остатком бария (4,09 м-экв.) в аргиллите после пермутирования раствором хлористого кальция; в то же время эта кривая заметно сместилась вправо относительно кривой обеднения.

Новое пермутирование раствором хлористого кальция (опыты 39—43) вызвало увеличение способности аргиллита отдавать барий в раствор. Кривая обеднения барием опустилась ниже предыдущей (опыты 32 и 43) и в то же время заметно сдвинулась вправо от последней кривой обогащения. Последние два опыта (44 и 45) показывают, что поглотительная способность аргиллита продолжает падать, а новая кривая обогащения сдвигается вправо.

Таким образом, со всей ясностью обнаруживается депрессирующее влияние крепких растворов хлористого бария на поглотительную способность глинистых пород; крепкие растворы хлористого бария вызывают в глинистой породе изменения того же характера, какие возникают в ней при действии солнечных лучей и искусственного нагревания.

Следующая серия опытов с аргиллитом из кровли Мощного пласта была начата пермутированием растворами хлористого бария очень слабых концентраций. Результаты этих опытов собраны в табл. 145 и представлены на диаграмме 72. Как видно из чисел таблицы и хода кривой обогащения барием на диаграмме, поглотительная способность породы

Кровля Мощного пласта; 40 г аргиллита, 175 мл воды и 25 мл $BaCl_2$ (6,6767); начало 15/IX 1948 г

№ опыта	Ba		Отдача в раствор м-эquiv. BaO	Ba	
	c_1	c_2		$\frac{c_2}{c_1}$	Ba
1	0,12	4,89	-4,89	40,8	
2	0,84	7,33	-2,44	8,72	
3	1,15	9,12	-1,79	7,99	
4	1,43	10,38	-1,26	7,26	
5	1,65	11,24	-0,86	6,8	
6	1,78	11,98	-0,74	6,73	
7	1,89	12,48	-0,50	6,60	
8	1,99	12,77	-0,29	6,41	
9	2,06	12,97	-0,20	6,30	
10	3,17	13,30	-0,33	4,2	50 мл $BaCl_2$
11	3,78	13,36	-0,06	3,53	
12	4,09	13,38	-0,02	3,29	
13	6,46	13,38	0,00	2,07	100 мл $BaCl_2$
14	7,68	13,20	+0,18	1,72	
15	3,81	13,36	-0,16	3,49	
16	1,88	13,46	-0,10	7,16	
17	0,94	13,48	-0,02?	14,33	
18	0,46	13,53	-0,05	29,4	
19	4,72	13,13	+0,40	2,78	
20	6,83	12,83	+0,30	1,88	$CaCl_2$
21	4,12	9,32	+3,51		
22	2,63	6,46	+2,86		
23	1,69	4,58	+1,88		
24	1,20	2,82	+1,76		
25	0,87	1,69	+1,13		
26	0,62	0,65	+1,04		
27	0,41	0,13	+0,52		
28	1,66	3,88	-3,75		

по отношению к бария в этом случае оказалась наибольшей; при концентрации раствора 2,06 м-эquiv. в 100 мл 100 г аргиллита поглотили 12,97 м-эquiv. бария (опыт 9), в то время как в предыдущей серии опытов практически то же количество бария (13,27 м-эquiv.) было поглощено аргиллитом при концентрации в растворе 5,59 м-эquiv. (опыт 3).

В опытах 10, 11 и 12 пермутирование велось прибавлением тех же растворов хлористого бария, но так как аргиллит был уже близок к состоянию насыщения барием, то поглощение этого катиона шло медленно, концентрация раствора вследствие этого росла быстро, а кривая обогащения стала резко уклоняться вправо.

В опытах 13 и 14 вместо снятых 100 мл раствора прибавляли 100 мл неразбавленного раствора хлористого бария; несмотря на резкое повышение концентрации бария в растворе в опыте 13 поглощение бария не имело места, а в опыте 14 порода отдала в раствор небольшое количество бария (0,18 м-эquiv.). Депрессирующее влияние крепких растворов хлористого бария и в этом случае стоит вне всяких сомнений. Здесь надо напомнить, что аргиллит еще не достиг предела насыщения барием, так как в предыдущей серии опытов при более низкой концентрации раствора (6,69 м-эquiv.) поглотительная способность аргиллита выражалась большим числом (15,82 м-эquiv.).

В опытах 15—18 производилось разбавление растворов водой; аргиллит при этом поглощал незначительные количества бария, и на диаграмме изменение содержания бария в породе выразилось отрезком прямой линии, почти параллельной оси абсцисс.

В опытах 19 и 20 прибавлялся неразбавленный раствор хлористого бария; и несмотря на большое увеличение концентрации бария в растворе, аргиллит отдавал барий.

После этого началось пермутирование раствором хлористого бария; аргиллит систематически и закономерно отдавал барий в раствор; кривая

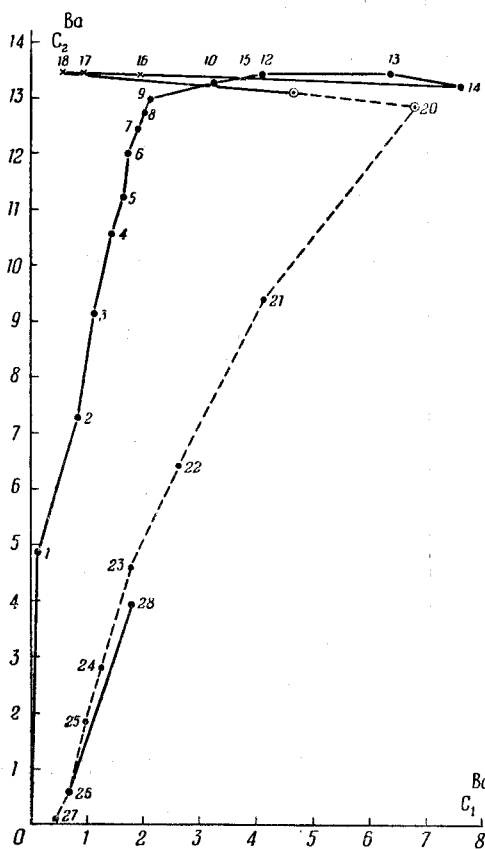


Рис. 72. Кривая Мощного пласта

В первой серии взяты 40 г аргиллита и 200 мл раствора хлористого бария (в 100 мл раствора 0,4715 г BaO). Результаты опытов приведены в табл. 148.

Начиная со второго опыта, вместо снятых 100 мл раствора приливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого кальция (в 100 мл раствора 0,2344 г CaO); в опыте 2 осадок оксалата кальция потерян. В опыте 8 — последнем, действия на аргиллит раствора хлористого кальция — определено содержание кальция в равновесном растворе.

При действии растворов хлористого кальция порода не отдала всего поглощенного бария — один миллиэквивалент остался в породе. Возможно, что это результат ошибок опытов.

Начиная с опыта 9, вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария. Уже в опыте 15 содержание кальция в растворе было незначительно, а потому в дальнейших опытах определение кальция в равновесном растворе не производилось.

В последнем опыте при пермутировании раствором хлористого бария порода поглотила значительное количество бария; и тем не менее новая кривая обогащения обнаружила тенденцию сдвинуться вправо, как это имело место в предыдущей серии опытов.

При сравнении результатов пермутирования хлористым кальцием в двух последних сериях опытов бросается в глаза, что аргиллит упорно удерживал барий в том случае, когда пермутирование хлористым кальцием было начато при ничтожном содержании бария в растворе (0,50 м-экв. в 100 мл) и значительно скорее отдавал его, когда пермутирование хлористым кальцием было начато при высокой концентрации бария в растворе (6,83 м-экв. в 100 мл).

Аргиллит углистый скв. ЮК-4 глуб. 168,0 м с коэффициентом солёности $ENa : ECa = 2,43$ (фауна — *Sancrinella*) исследован в трех сериях опытов.

Аргиллит с Сапсгипелла из скв. ЮК-4 глуб. 168,0 м; 40 г аргиллита и 200 мл раствора ВаСl₂ (0,4715 г ВаО в 100 мл раствора)
Первая серия

№ опыта	с ₁ Са	с ₁ Ва	с ₂ Ва	100 г породы отдали в раствор м-экв. ВаО	с ₂ Ва : с ₁ Ва	Примечание
1	0,5	4,43	8,57	-8,57	1,91	
2	—	2,76	5,85	+2,72	2,12	
3	—	1,69	4,32	+1,53	2,55	
4	—	1,07	3,21	+1,11	3,00	
5	—	0,71	2,33	+0,88	3,28	
6	—	0,50	1,60	+0,73	3,20	
7	—	0,32	1,27	+0,33	3,99	
8	3,97	0,21	1,02	+0,25	0,86	
9	2,41	1,12	3,64	-2,62	3,25	
10	1,63	1,58	6,24	-2,60	3,95	
11	0,99	2,11	7,30	-1,06	3,46	
12	0,64	2,38	8,38	-1,08	3,52	
13	0,41	2,60	9,01	-0,63	3,7	
14	0,33	2,72	9,60	-0,59	3,54	
15	0,24	2,82	9,99	-0,39		
16	—	2,85	10,47	-0,48		
17	—	2,92	10,76	-0,29		
18	—	2,95	10,99	-0,23		
19	—	2,93	11,43	-0,44		
20	—	2,92	11,81	-0,38		
21	—	2,93	12,18	-0,37		
22	—	2,90	12,69	-0,51		
23	—	2,92	13,01	-0,32		
24	—	2,95	13,27	-0,26		
25	—	2,94	13,62	-0,35		
26	—	2,93	14,03	-0,41		
27	—	2,95	14,26	-0,23		
28	—	2,95	14,58	-0,32		
29	—	2,94	14,93	-0,35		
30	—	2,95	15,22	-0,29		
31	—	2,93	15,61	-0,39		
32	—	2,96	15,83	-0,22		
33	—	2,93	16,25	-0,42		
34	—	2,99	16,34	-0,09		
35	—	2,99	16,55	-0,21		
36	—	2,97	16,83	-0,28		
37	—	2,97	17,11	-0,27		
38	—	2,97	17,40	-0,29		
39	—	2,97	17,67	-0,27		
40	—	2,99	17,81	-0,14		
41	—	2,99	18,04	-0,23		
42	—	2,96	18,39	-0,35		
43	—	2,97	13,67	-0,28		
44	—	2,96	18,96	-0,29		
45	—	1,41	19,31	-0,35		100 мл воды
46	—	0,69	19,41	-0,80		100 мл воды
47	—	0,33	19,41	0,00		

Среднее из 28 опытов 0,30 м-экв.

Среднее из 28 опытов 2,92

Таблица 148 (продолжение)

№ опыта	Ca c ₁	Ba c ₁	Ba c ₂	100 г породы отдали в раствор м-экв. BaO	Ba : Ca c ₂ : c ₁	Примечание	
48	—	3,28	19,23	+0,18		100 мл BaCl ₂	
49	—	4,71	19,23	0,00			
50	—	5,39	19,44	-0,21			
51	—	5,73	19,63	-0,19			
52	—	5,86	20,01	-0,38			
53	—	5,95	20,26	-0,25	Среднее из 10 опытов 0,31		
54	—	5,97	20,75	-0,49			
55	—	6,00	21,03	-0,28			
56	—	6,05	21,13	-0,10			
57	—	6,02	21,54	-0,41			
58	—	6,00	21,97	-0,43			
59	—	6,03	22,19	-0,22			
60	—	6,04	22,44	-0,25			
61	—	6,01	22,85	-0,41			
62	—	6,03	23,11	-0,26			
63	—	2,77	24,32	-1,21		100 мл воды	
64	—	1,29	24,79	-0,47		2,82 } Вторые определения 1,31 } 0,62 }	
65	—	0,62	24,94	-0,15			
66	—	3,06	11,19	+13,75			
67	—	2,30	7,33	+3,86		Прибавлен раствор KNO ₃	
68	—	1,80	4,10	+3,23			
69	—	0,91	4,00	+0,10		10) мл KNO ₃	
70	—	0,47	3,88	+0,12		HNO ₃ -10%-ный	
71	—	Незн. колич.	3,88	0,00		100 мл воды	

Примечание. В оставшейся породе после сплавления барий не обнаружен; не обнаружен и хлор.

В этих первых опытах порода выделила в раствор 1 м-экв. окиси кальция (опыт 1) и было внесено (опыты 2, 8) 23,3 м-экв.; в опыте 8 осталось в растворе $3,97 \times 2 = 7,94$ м-экв. окиси кальция; таким образом, было поглощено 21,36 м-экв. При пермутировании хлористым барием порода выделила в раствор 7,18 м-экв. кальция; следовательно, в непермутируемое состояние перешло 14,18 м-экв. кальция.

Начиная с опыта 14, концентрация бария в растворе растет медленнее, чем можно было ожидать, а в опыте 17 она достигает величины, которая больше не меняется до опыта 34 и показывает небольшие и притом неправильные колебания около некоторой средней величины; начиная с опыта 34, обнаруживается тенденция к повышению концентрации раствора, но только тенденция, так как полученные числа не позволяют утверждать это с достаточным основанием. Это явление наблюдается до опыта 45. Постоянство концентрации раствора обусловлено тем обстоятельством, что порода продолжала ритмически поглощать барий в каждом опыте в одном и том же количестве. В среднем в 28 опытах (17—45) концентрация раствора составляла 2,32 м-экв. в 100 мл, а порода поглощала каждый раз 0,30 м-экв. бария.

Как величина поглощенного бария (0,30 м-экв.), так и разница между найденной концентрацией раствора (2,22 м-экв.) и той, которая должна была быть, если бы не было поглощения бария (3,07 м-экв.), слишком малы, чтобы можно было основывать на этих числах столь важный вывод о ритмическом поглощении бария глинистой водой. Но эти величины по-

лучены в результате пересчета, экспериментальные же величины, найденные для содержания бария в 50 мл равновесного раствора, говорят с полной определенностью о возможности базировать на них указанный вывод.

В опыте 17, с которого начинается ритмическое поглощение бария, для 50 мл равновесного раствора получено 0,1704 г $BaSO_4$, а должно было быть, если бы барий не поглощался, 0,1758 г; эта разница находится далеко за пределами ошибок опыта.

Если бы поглощение бария не имело места, то в следующих опытах концентрация раствора все время возрастала бы и в опыте 23 достигла бы предела (0,1811 г сульфата бария в 50 мл равновесного раствора), а между тем концентрация оставалась более низкой, как это видно из сопоставления:

Опыт 18.	В 50 мл должно быть	0,1785	найдено	0,1722	г
" 19.	" 50 "	" "	" "	0,1798	" 0,1708 "
" 20.	" 50 "	" "	" "	0,1804	" 0,1706 "
" 21.	" 50 "	" "	" "	0,1808	" 0,1708 "
" 22.	" 50 "	" "	" "	0,1809	" 0,1692 "

И даже в опытах 34 и 35, где были получены наиболее высокие числа для содержания бария в равновесном растворе (2,99 м-экв. в 100 мл), для 50 мл раствора было получено 0,1748 г и 0,1744 г $BaSO_4$ вместо 0,1811 г; разница 0,0063 г лежит далеко за пределами ошибок опыта.

В опыте 44, на котором было прервано прибавление раствора хлористого бария, концентрация раствора была 0,1728 г в 50 мл и, следовательно, еще не достигла предела 0,1811 г. Все это показывает, что полученные результаты и сделанный из них вывод о ритмическом поглощении породой бария не могут вызывать сомнений. В дальнейшем будет найдено новое подтверждение этого.

В опытах 45, 46 и 47 вместо снятых 100 мл равновесного раствора прибавляли 100 мл воды. В опыте 45 порода поглотила 0,35 м-экв. бария; эта цифра не вызывает сомнения; в опытах 46 и 47 поглощение не имело места.

Начиная с опыта 48, вместо снятых 100 мл равновесного раствора прибавляли 100 мл раствора хлористого бария; концентрация в растворе быстро росла, и в опыте 53 достигла величины, которая дальше не менялась (6 м-экв.); однако она не достигла предельной величины и в опыте 62 вследствие поглощения породой бария; и в этих опытах разница в выходах сульфата бария для 50 мл равновесного раствора была близка к 0,01 г, т. е. лежала далеко за пределами ошибок опыта. Это ясно видно из сопоставления:

Опыт 53.	Найдено	0,3476	г $BaSO_4$,	должно быть	0,3516	г
" 54.	"	0,3482	" "	" "	0,3573	"
" 55.	"	0,3500	" "	" "	0,3598	"
" 56.	"	0,3532	" "	" "	0,3611	"
" 57.	"	0,3512	" "	" "	0,3617	"
" 58.	"	0,3500	" "	" "	0,3620	"
" 59.	"	0,3518	" "	" "	0,3622	"
" 60.	"	0,3524	" "	" "	0,3623	"
" 61.	"	0,3508	" "	" "	0,3623	"
" 62.	"	0,3517	" "	" "	0,3623	"

Интересно, что в среднем порода поглощала в каждом опыте то же количество бария (0,31 м-экв.), что и раньше при более слабой концентрации раствора.

В опытах 63, 64 и 65 вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 100 мл воды. Порода заметно поглощала барий.

В опытах 66, 67, 68 и 69 вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 100 мл 10%-ного раствора азотнокислого калия; порода отдавала

в раствор при этих опытах 21,06 м-экв. ВаО, поглотила же до опыта 66 24,94 м-экв.; таким образом, недостает 3,88 м-экв. бария. Это количество бария могло перейти в непермутируемое состояние; однако азотная кислота (опыт 70) извлекла очень мало бария (0,12 м-экв.). Можно думать, что 3,88 м-экв. бария остались в породе, однако доказать это едва ли возможно путем обычного валового анализа, когда для сплавления берется 1 г породы, так как из 100 мл солянокислого раствора сплава в этом случае должно было получиться 0,0009 г сульфата бария — количество, лежащее у предела растворимости этой соли ($2,4 \cdot 10^{-4}$). Действительно, при валовом анализе оставшийся после описанных опытов порода фильтрат от полуторных окислов не дал осадка. Поэтому указанную разницу в 3,88 м-экв. бария можно отнести на счет ошибок опытов.

В этом случае окажется, что порода во время ритмических сорбций (опыты 15—65 вкл.) поглотила $15,34 - 3,88 = 11,46$ м-экв., т. е. такое количество, которое ставит вне всяких сомнений явление ритмической сорбции бария.

Однако дальнейшие исследования этой породы показали, что даже 5%-ная азотная кислота, вопреки твердо установленному углехимики положению, окисляет органические сернистые соединения¹, входящие в состав породы, до серной кислоты. Таким образом, при обработке породы азотной кислотой в опыте 70 почти весь извлеченный барий превратился в сульфат, выпал из раствора и ускользнул от определения; следовательно, вполне возможно принять, что во время ритмических сорбций порода поглотила 15 м-экв. бария, и только применение азотной кислоты, вызванное необходимостью проследить изменение концентрации хлора в растворе, не позволило выделить и зарегистрировать весь поглощенный барий.

Тем не менее нельзя утверждать, что порода часть бария не поглотила необратимо: уже пермутирование раствором хлористого кальция (первые восемь опытов) показало, что 1 м-экв. бария перешел в непермутируемое состояние.

Определение хлора в растворе начато поздно — в опыте 57; однако полученная для этого опыта цифра (6,16 м-экв.) при сравнении с цифрой, найденной для бария (6,02), говорит скорее о накоплении хлора в растворе, а не о его поглощении породой; следовательно, при ритмической сорбции протекает обменная реакция, а не поглощение хлористого бария, как такового. За это говорит также ход изменения содержания хлор-иона в растворе в опытах 63—69 включительно. В оставшейся после опытов породе хлор не обнаружен при сплавлении с содой. Таким образом, поглотительная способность глинистых пород не является постоянной величиной, определяемой в первом опыте пермутирования 0,1 н. раствором хлористого бария, но меняется в зависимости от концентраций действующих растворов. Подтверждение этого вывода дается результатами опытов следующих двух серий (второй и третьей).

Во второй серии были сохранены объемы и концентрации растворов, навеска же аргиллита уменьшена в четыре раза (взято 10 г); полученные результаты приведены в табл. 149.

Вследствие малой навески уже в опыте 1 этой серии концентрация равновесного раствора оказалась более высокой (5,61) и в связи с этим увеличилось количество поглощенного породой бария (10,77 вместо 8,57 в первой серии). Начиная с опыта 2, вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали 100 мл раствора хлористого бария; концентрация раствора росла медленно до опыта 14 включительно. Порода продолжала

¹ Ср. Г. Л. Стадников. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М., 1956.

Аргиллит из скв. ЮК-4 глуб. 168,0 м; 10 г аргиллита и 200 мл раствора $BaCl_2$ (в 100 мл раствора 0,4715 г BaO); 100 г породы выделили 3,14 м-эquiv CaO
Вторая серия

№ опыта	c_1 Ва	c_2 Ва	100 г породы отдала в раствор м-эquiv. BaO	c_1 Cl	Примечание
1	5,61	10,77	-10,77	Потерян	6,15
2	5,76	12,85	- 2,08	6,09	
3	5,88	14,41	- 1,56	6,09	
4	5,93	16,10	- 1,69	6,09	
5	5,95	17,79	- 1,69	6,07	
6	5,98	19,17	- 1,38	—	
7	6,01	20,21	- 1,04	6,07	
8	6,02	21,49	- 1,28	—	
9	6,03	22,53	- 1,04	6,07	
10	6,05	23,31	- 0,78	—	
11	6,07	23,60	- 0,29	—	
12	7,20	23,60	0,00	7,25	100 мл раствора 0,6391 г BaO
13	7,83	22,27	+ 1,33	Выч. 7,24	
14	8,11	22,75	+ 0,52		50 мл раствора $BaCl_2$ (0,6391) Cl—5,14 м-эquiv.
15	6,12	22,17	- 0,42		выч. 5,145
16	5,13	22,43	- 0,26		
			- 0,10		
17	4,64	22,53	+ 0,21		
18	4,42	22,32	- 0,47		
19	4,27	22,79	- 0,21		
20	4,21	23,00	- 0,29		
21	4,18	23,29	- 0,55		
22	4,15	23,84	- 0,49		
23	4,13	24,33	+ 0,13(?)		
24	4,16	24,20	- 0,31		
25	4,15	24,51	0,00		
26	2,07	24,51	0,00		
27	1,03	24,51	- 0,52		
28	0,48	25,03	+13,67		
29	0,93	11,36	- 1,12		NaCl
30	0,41	12,48	- 0,47		100 мл H_2O
31	0,18	12,95	+ 4,95		100 "
32	0,34	8,00	+ 0,23		100 мл HCl
33	0,18	7,77			100 мл H_2O
34	Следы	$BaSO_4$			100 мл HCl (18%)

поглощать барий, медленно понижая с каждым опытом количество поглощенного до опыта 11 включительно. В это время содержание бария составило 23,60 м-эquiv. на 100 г породы; это количество явилось предельным при данных условиях. Доказать это и было целью настоящей серии опытов.

В опыте 12 несмотря на повышение концентрации раствора порода не поглощала бария; в этом опыте концентрация хлора в растворе, выраженная в эквивалентах, была равна концентрации бария (7,25 для хлора и 7,20 для бария); таким образом, порода поглощает только катион.

В опыте 13, несмотря на повышение концентрации бария в растворе, порода отдала часть поглощенного бария в раствор (1,33 м-эquiv.); концентрация раствора в этом опыте достигла того порядка, при котором уже замечается депрессирующее действие хлористого бария на поглощательную способность глинистых пород; это подтверждается результатами опыта 14.

В опыте 14, несмотря на дальнейшее повышение концентрации раствора, порода снова отдала часть бария (0,52 м-эquiv.).

Начиная с опыта 15, вместо снятых 100 мл равновесного раствора при-

ливали 50 мл воды и 50 мл раствора хлористого бария, чтобы вызвать медленное снижение концентрации раствора; порода, как это наблюдалось и раньше, начала поглощать барий. Падение концентрации раствора продолжалось до опыта 24, начиная с которого она перестала меняться (опыты 24 и 25). В опытах 26—29 вместо снятых 100 мл равновесного раствора приливали по 100 мл воды.

В опыте 29 были прилиты 100 мл 10%-ного раствора хлористого натрия; порода выделила в раствор 13,67 м-экв. бария и удержала 11,36 м-экв. из поглощенного в предыдущих опытах.

В опытах 30 и 31 было прибавлено по 100 мл воды; порода начала вновь поглощать барий.

В опыте 32 было прилито 100 мл 10%-ного раствора соляной кислоты; порода отдала в раствор 4,95 м-экв. бария и удержала 8,00 м-экв. В следующем опыте при разбавлении водой порода отдала еще небольшое количество бария; таким образом, в условиях этого опыта 7,8 м-экв. бария перешло в перемутуемое состояние.

В третьей серии опытов, результаты которых собраны в табл. 150, при малой навеске (5 г) в тех же исходных концентрациях растворов порода

Таблица 150
Аргиллит из скв. ЮК-4 глуб. 168 м; 5 г раствора
и 200 мл раствора $BaCl_2$ (в 100 мл раствора 0,4715 г BaO ,
или 6,15 м-экв.)
Третья серия

№ опыта	Ba c_1	Ba c_2	100 г породы отдали в рас- твор м-экв. BaO	Cl c_1
1	5,86	11,52	—11,52	6,06
2	5,93	14,15	— 2,63	—
3	6,03	14,77	— 0,62	6,09
4	6,05	16,12	— 1,35	—
5	6,09	16,28	— 0,16(?)	6,07
6	6,06	18,68	— 2,40	—
7	6,07	19,88	— 1,20	—
8	6,09	21,68	— 1,80	—

показала еще большую поглотительную способность в связи с повышением концентрации раствора. Малое изменение концентраций раствора (опыты 3—8) и большое влияние пересчетов на результат в сильной степени подрывают доверие к полученным числам; вследствие этого серия опытов была прекращена. Однако результатом этой серии опытов явилось новое подтверждение неизменности концентрации хлор-иона в растворе.

Совершенно своеобразное поведение глинистых пород при реакциях пермутирования не является чем-то исключительным. Изучение поглощения кислорода глинистыми породами (углистыми аргиллитами) показало, что течение явления сорбции газа также не укладывается в рамки твердо установившихся у физиков и химиков представлений об этих процессах. Так, например, некоторые углистые аргиллиты поглощают кислород с максимальной скоростью при некотором вполне определенном давлении; поглощение замедляется при незначительном снижении или повышении давления газа; резкое повышение давления (10—12 мм рт. ст.) может вызывать прекращение сорбции. Один яркий пример своеобразного поглощения кислорода углекислым аргиллитом начиная с 9 октября покажет ход этого своеобразного поглощения газа; соответствующие цифровые данные собраны в табл. 151 и представлены графически на рис. 73.

Результаты, полученные в течение 4, 5 и 6 октября, не следует принимать во внимание, так как в это время, с одной стороны, производилось нащупывание давления, наиболее благоприятного для процесса поглоще-

20 г аргиллита + 2,5 мл 0,05 н. HNO_3 (9/X 1949 г.)

Дата	Часы	Объем поглощенного кислорода в мм	Давление в мм рт.ст.	Дата	Часы	Объем поглощенного кислорода в мм	Давление в мм рт.ст.
4/X	9	0,0	23	20/X	8	1840	63
	19	10,0	23	21/X	8	1945	54
	22	11,5	23		9	6	72
5/X	8	18	23		12	21	62
	8 ч. 30 м	0,0	34,6		13	23	60
6/X	8	70	34,6		14	25	60
7/X	8	84	34,6		16	31	56
8/X	8	180	72		18	40	50
9/X	8	280	72		21	49	46
10/X	8	360	72	22/X	8	73	32
12/X	8	463	70		13	80	29
13/X	8	610	69		17	88	24
14/X	8	780	66		21	99	39
15/X	8	962	72	23/X	6	109	34
16/X	8	1125	69		10	108	34
17/X	8	1287	66		14	115,5	30
18/X	8	1425	63		17	126	24
19/X	8	1563	70		22	126	24
11/X	8	1712	67	24/X	8	147	20

ния кислорода, и, с другой стороны, сильно сказывалось влияние инкубационного периода. Начиная с 7 октября, поглощение кислорода происходило под давлением атмосферы + 72 мм рт. ст.; это избыточное давление, которое показывал манометр, соединенный с прибором, приведено в четвертом столбце табл. 151.

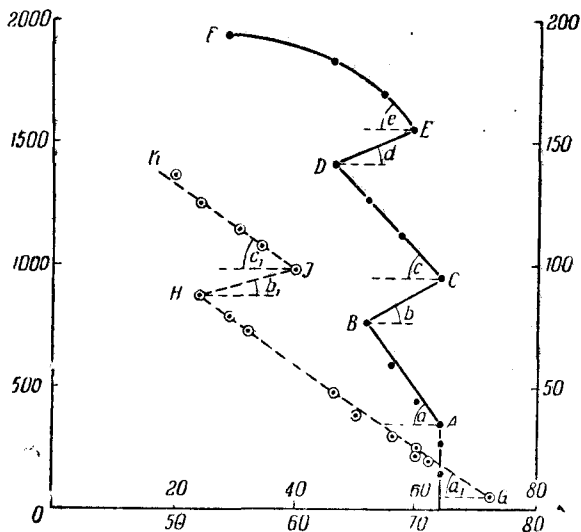


Рис. 73.

По мере заполнения сосуда с кислородом водой, притекавшей из нивелирного сосуда, давление в приборе падало; через некоторое время нивелирный сосуд подымался выше, и давление в приборе снова увеличивалось.

Если проследить за ходом поглощения кислорода, начиная с 9 октября, то легко можно заметить, что по мере падения давления в приборе скорость поглощения кислорода увеличивается; гораздо яснее это видно на диаграмме (рис. 73), где на оси абсцисс отложены давления (нижние

цифры), а на оси ординат — количества поглощенного кислорода (левые цифры); сплошная зигзагообразная линия, соединяющая простые точки, показывает процесс поглощения кислорода; нетрудно заметить, что при падении давления прямые AB и CD более круто поднимаются вверх, чем прямые BC и DE , отвечающие моментам повышения давления: в самом деле, угол a больше угла b , угол c больше углов b и d , а угол e больше угла d ; от точки E прямая переходит в гиперболическую кривую EF , что говорит о начавшемся замедлении поглощения кислорода аргиллитом.

Начиная с 21 октября, когда вода заполнила большой сосуд и вошла в сравнительно узкую трубку объемом 170 мл, сделались возможными более частые отсчеты объема поглощенного кислорода без риска впасть в большую ошибку; в связи с более быстрым подъемом воды в трубке давление в приборе падало значительно скорее, чем раньше. 22 октября в 21 час давление, упавшее до 24 мм рт. ст., было повышено до 39 мм с помощью нивелирного сосуда. Полученные результаты представлены на диаграмме того же рисунка, где на оси абсцисс (верхние цифры) отложены давления в мм рт. ст., а на оси ординат (правые цифры) объемы поглощенного кислорода. И в этом случае при понижении давления в приборе кривая поднимается более круто (отрезки GH и JK); чем при возрастании (отрезок HJ): угол b_1 меньше углов a_1 и c_1 ; в то же время ход конца пунктирной зигзагообразной линии находится в согласии с ходом отрезка EF сплошной линии; он говорит о начавшемся у аргиллита затухании способности поглощать кислород. Угол a больше угла a_1 ; соответственно угол b больше b_1 , и угол c больше угла c_1 ; скорость поглощения кислорода понижается по мере насыщения аргиллита этим газом.

Эти удивительные явления, естественно, возбуждали у автора сомнения не только в точности отсчетов, но и в правильности постановки опытов, надежности аппаратуры и т. д. Увеличение скорости поглощения кислорода по мере падения давления в приборе давало ясные указания на газоплотность аппарата, но необычайность самого явления все время оживляла сомнения и заставляла повторять опыты. Теперь эта неуверенность устранена рядом других наблюдений, из которых здесь необходимо привести таковые I. van der Sommen, P. Zwietering, B. I. M. Eillebrecht и D. W. van Krevelen¹, а также D. H. Moffat и K. E. Weale², показавших, что поглощение метана углем растет при повышении давления только до определенного предела (100 ат), дальнейшее же увеличение давления вызывает даже отдачу части поглощенного метана. Эти исследователи стараются найти объяснение такому явлению, но автор считает, что само явление мало изучено экспериментально, а потому преждевременно искать для него объяснение.

ВЫВОДЫ

При реакциях глинистых пород с раствором соли ($BaCl_2$ или $CaCl_2$) происходит поглощение одного катиона и выделение другого; но этот процесс не представляет собой реакции обмена в обычном ее понимании химиками; здесь имеют место два независимых процесса — поглощение одного катиона из раствора и выделение другого в раствор.

Если бы в этом случае происходил обмен катионами, то 1) наблюдалась бы эквивалентность между количествами поглощенного и выделенного катиона; 2) кривые обогащения и обеднения породы одним катионом повторяли бы соответствующие кривые для другого катиона; 3) процесс

¹ «Fuel», 34, 444, (1955).

² «Fuel», 34, 449 (1955).

подчинялся бы уравниванию обмена Стадника; 4) влияние нагревания породы сказывалось бы одинаковым образом как на поглощении бария, так и на поглощении кальция; 5) сильное повышение концентрации раствора хлористого бария сказывалось бы на характере поглощения этого катиона точно так же, как и сильное повышение концентрации раствора хлористого кальция на характере поглощения иона кальция; 6) сильное повышение концентрации раствора хлористого бария оказывает влияние на ход поглощения породой кальция, между тем как такое же повышение концентрации раствора хлористого кальция не влияет на характер поглощения хлористого бария; 7) нагревание породы меняет самый характер поглощения породой бария и едва заметно меняет количество поглощаемого кальция, не меняя хода этого поглощения; 8) нагревание резко меняет ход поглощения бария и не меняет хода поглощения кальция.

Ввиду сказанного 1) все положения и выводы почвоведов (Вагелер, Гедройц) и химиков (Паули) о реакциях обмена в глинах и почвах неверны; 2) все учение о поглощении коллоидами (гелями) растворенных веществ, сведенное Фройндлихом к поверхностным и капиллярным явлениям, в основе своей несостоятельно и подлежит коренному пересмотру; 3) применявшаяся до сих пор методика исследования явлений сорбции гелями растворенных веществ не пригодна для этой цели и должна быть заменена новой, способной раскрыть сущность протекающих здесь процессов.

Влияние повышения концентрации на ход поглощения катионов из раствора приводит к следующим заключениям:

1) если бы процессы поглощения растворенных веществ подчинялись законам физики и химии, то кривая поглощения иона бария после резкого повышения концентрации раствора обязательно поднялась бы вверх; она могла бы значительно сдвинуться вправо и пересечь соответствующую кривую для более слабых концентраций, но более высоким концентрациям в растворе непременно отвечало бы и более высокое содержание бария в породе; в действительности мы наблюдаем обратное;

2) если бы процессы поглощения бария протекали по совершенно особым, нам еще не известным законам, но не так, как протекают процессы в живых организмах, то не наблюдались бы явления приспособления к изменению внешних условий существования глинистой породы, не было бы противодействия с ее стороны стремлению экспериментатора повысить или понизить концентрацию раствора за известный предел при слабых концентрациях, и не замечалось бы совершенно ясное усилие породы после отравления крепким раствором хлористого бария восстановить прежний характер поглощения катиона по закону гистерезиса не только при более низких концентрациях, но и при высоких; мы бы наблюдали здесь правильный и систематический ход понижения способности породы поглощать барий из раствора при повторении процессов обогащения и обеднения, как это имеет место при процессах старения геля под влиянием ли нагревания почвы или же вследствие повторных обработок растворами различных солей; таким образом, старение и отравление — различные процессы. Различие между этими процессами сказывается еще и в том, что старение протекает непрерывно в одном направлении, причем возврата к прошлому в этом случае не бывает, отравление же может быть неполным, и возвращение геля к прежней жизни, т. е. выздоровление, возможно.

Если в связи с этими наблюдениями вспомнить целый ряд явлений, происходящих в живом организме, то сходство течения процессов в обоих случаях, т. е. в организованном теле и в «мертвой» глине, окажется поразительным. Из явлений в живом организме достаточно вспомнить существо-

вание порога чувствительности по отношению к свету и электрическому току; необходимо только иметь в виду, что представление физиологов о существовании порога чувствительности по отношению к свету нельзя ограничивать одним нижним пределом, когда глаз начинает воспринимать действие светового луча только при совершенно определенной яркости; до этой предельной величины глаз не чувствителен к свету: этот нижний порог чувствительности установлен с помощью опытов, достаточно многочисленных и весьма тщательно поставленных. Но кроме него существует и верхний порог, за которым вследствие большой яркости светового луча глаз утрачивает способность воспринимать свет; он как бы отравляется светом. Глаз, конечно, принимает меры против такого отравления и немедленно преграждает доступ свету, опуская веко, но всегда опаздывает.

Это явление не изучено, но все мы его хорошо знаем по личному опыту. Такое «отравление» светом бывает кратковременно, но при очень яркой вспышке или же при частом повторении таких вспышек можно довести глаз и до полной слепоты. Если к этому добавить наши знания об аккомодации, то сходство этих физиологических явлений с поведением глинистой породы при различных концентрациях соли бария в окружающем растворе не вызовет сомнений. Здесь сам собой напрашивается вывод, что «мертвая» глина по своей природе стоит очень близко к «живому» белку и далека от «живого» рога; рог не живет; он мертв уже с момента своего возникновения; он не изменяется, не знает молодости и старости; глина же, как и всякий живой коллоид, вечно меняется, борется с окружающими явлениями, приспосабливается, устает, почти погибает, вновь оправляется от удара, знает молодость и старость; она живет.

В противоположность коллоиду — глине кристаллические вещества не живут; они приняли застывшую форму, после разрушения которой они гибнут и вновь не воскреснут, если человек или природа не создадут для этого необходимых условий; они строго подчиняются законам химии и термодинамики; а если так, то живут только коллоиды, только им присуща жизнь; и мы должны делить природу на живую — мир коллоидов и мертвую — мир кристаллоидов.

Сходство глины с веществами, из которых построены живые организмы, не ограничивается приведенными выше явлениями. Вспомним, что барий, являющийся сильным ядом для живого организма, не в меньшей мере ядовит и для глины. Мало того; глина боится этого яда, принимает меры против повышения его концентрации в растворе за известный предел, а если экспериментатор насильственным образом перейдет этот предел, глина перестает поглощать барий и при очень сильном повышении концентрации даже отдает поглощенный раньше. С другой стороны, кальций не вреден живому организму; не боится его и глина, переносит концентрированные растворы его солей и даже накапливает его, переводя в непермутируемое состояние.

Аналогия между действием солей на глину и действием ядов на живые организмы проявляется особенно ярко при сравнении приведенных выше результатов с теми данными, которые получил Н. П. Кравков¹ при исследовании действия ядов на нервно-мышечные элементы сосудистой стенки. Здесь уместнее предоставить слово почившему профессору Н. П. Кравкову: «Оказалось, что, как и полагается, по мере разведения яда его действия постепенно ослабляется и пропадает, получается предел его фармакологического действия. Этот предел наступает для различных ядов при различных их концентрациях, в зависимости от силы и специфического характера их действия на нервно-мышечные элементы сосудистой стенки. Но, говоря о соотношении силы действия яда и его концентрации,

¹ «Успехи экспериментальной биологии», г. 3, вып. 1—2, стр. 147 (1924).

необходимо иметь в виду, что понятие о силе действия весьма условно, так как некоторые яды в сравнительно крепких концентрациях расширяют сосуды, а в более слабых суживают, и наоборот. Вообще такую двойственность в действии проявляют все исследованные нами сосудистые вещества. Например, такие характерные сосудосуживающие вещества, как адреналин, гисталин и др., в слабых концентрациях расширяют сосуды; наоборот, такие вещества, как хлороформ, эфир и другие наркотические снотворные жирного ряда, в сравнительно крепких разведениях расширяющие сосуды, в слабых концентрациях их сильно суживают. Поэтому, если мы будем судить о силе действия яда по сосудосуживающему эффекту, то наркотические вещества сильнее действуют в слабых концентрациях, а если судить по сосудорасширяющему эффекту, то получается обратное. Сосудорасширяющее действие адреналина и тому подобных веществ при слабых концентрациях проявляется сильнее, чем при более крепких, и наоборот.

Кроме того, сила и характер действия ядов даже при одной и той же концентрации, как установили опыты нашей лаборатории (Кравков, Шкавера и др.), значительно изменяются в зависимости от стадии их пребывания в тканях»...

«... Я повторяю, что соотношение силы действия ядов и их дозой и концентрацией в живых тканях весьма условно и что при известных условиях яд в более слабых разведениях может оказывать даже наибольшее действие. Во всяком случае, при все больших и больших разведениях яды постепенно утрачивают свое действие, и, наконец, получается период нейтральный, т. е. период полного бездействия. При ядах различного фармакологического характера этот нейтральный период наступает при различных концентрациях, установить которые с приблизительной точностью можно только для данного вещества и для данного объекта исследования в зависимости от индивидуальной чувствительности сосудов кроличьего уха; а индивидуальная чувствительность этого объекта колеблется в широких пределах. Казалось бы, что вслед за наступлением нейтрального периода и речи быть не может о каком-либо действии яда при дальнейших его разведениях. Но это вполне естественное предположение оказалось неверным.

При дальнейших разведениях яды становятся вновь активными, то суживая, то расширяя сосуды, причем своеобразность этого действия сказывается в том, что все исследованные вещества различного химического и фармакологического характера жирного ряда, соли тяжелых металлов, сами по себе металлы и др., начинают оказывать как бы одинаковое, не специфическое для каждого из них действие... При этом усиление действия нередко наблюдается по мере увеличения разведений».

Сопоставляя эти результаты, полученные Н. П. Кравковым и представляющие исключительный интерес, с нашими данными о реакциях солей с глинами, мы неизбежно должны констатировать аналогию, если не полное сходство между ними, а вместе с этим признать настоятельную необходимость дальнейшего развития этих исследований глинистых пород и по возможности индивидуализированных глинистых минералов (монтмориллонит и другие), так как только на этом пути мы найдем экспериментальное решение вопросов, которые не решила до сих пор физиология, и познаем, наконец, какие собственно процессы протекают в живых организмах, в чем заключается и чем вызывается их необратимость, почему проходит молодость, а ее сменяет старость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор отдает себе полный отчет в том, что его труд имеет ряд недостатков, из которых наиболее существенными надо признать следующие.

1. Ни одна реакция не была изучена до конца; и даже определение коэффициентов солёности, позволяющих устанавливать условия отложения глинистых пород, ограничилось лишь образованиями воркутской свиты пермского периода и совершенно не затронуло глинистых отложений других геологических периодов.

2. Изучение реакций глинистых образований было начато со случайных аргиллитов и алевролитов, представляющих довольно пеструю смесь различных минералов, между тем как необходимо было с самого же начала исследовать в указанных направлениях наиболее однородные глинистые минералы — монтмориллонит, бентонит и другие.

3. Изменение реакционной способности глинистых образований под влиянием повторного пермутирования или нагревания и охлаждения, а также проветривания далеко еще не закончено.

4. Определение солевого состава воды морей прежних геологических периодов ограничилось только двумя примерами для глин пермского периода и не получило дальнейшего развития.

Эти недочеты возникли сами собой и объясняются тем обстоятельством, что автор располагал лишь крайне ограниченными возможностями в деле получения реактивов, аппаратуры и глинистых пород, залежавших выше и ниже пермских отложений; несколько образцов девонских отложений из района Ухтинского нефтяного месторождения не играли и не могли играть заметной роли среди сотен пород пермских отложений. Помимо всего этого такой размах исследований требовал хорошо подготовленного коллектива сотрудников, автор же располагал только своими силами и все делал только своими руками.

Однако все указанные недостатки работы имеют обратную сторону, на которой ясно отпечатана возможность широко развить намеченные исследования в самых разнообразных направлениях; эти недостатки будят мысль начинающего исследователя, как химика, так и геолога, и достаточно ясно указывают ему путь, идя которым, он может заполнить существующие пробелы и собрать новый экспериментальный материал, который будет использован с большим успехом для дальнейшего развития учения о прошлом Земли. Если это случится, если книга привлечет внимание молодых геологов и химиков, вызовет у них стремление работать в этой области, автор будет считать, что он не напрасно затратил на описанные здесь исследования пятнадцать лет.

Если же принять во внимание, что изложенные здесь результаты вызовут интерес у физиологов и терапевтов (а это непременно случится), тогда указанные недостатки превратятся в достоинство; разлившаяся широким потоком мысль автора в руках молодых исследователей разобьется на ряд отдельных ручьев, которые проруют глубокие русла, а затем каждый из них превратится в широкую и глубокую научную реку.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	9
Глава I. Общая характеристика пород, подлежащих исследованию химическим методом, и результаты изучения их методами геологии	19
Глава II. Химическая характеристика глинистых осадочных пород	47
Глава III. Анализ и исследование глинистых пород	97
Глава IV. Результаты исследования пород, слагающих угленосную толщу Воркутского каменноугольного месторождения	121
Глава V. Пестроцветные породы	152
Глава VI. Первичные и вторичные места залегания нефтей	164
Глава VII. Температурные условия, в которых находились осадочные породы в течение геологических периодов	189
Глава VIII. Геохимия подземных вод Воркутского каменноугольного месторождения	195
Глава IX. Реакция глинистых пород с растворами солей разных концентраций	206
Глава X. Процессы почвообразования	273
Глава XI. Жизнь аргиллита из скв. К-32 глуб. 154,0—154,5 м	318
Заключение	374

ТРУДЫ ТОГО ЖЕ АВТОРА

1. Исследование в области amino-, imino- и нитрилоксидов. Москва, 1910.
2. Явления ассоциации и диссоциации при превращении некоторых органических веществ. Москва, 1911.
3. Аномалии реакции Гриньяра. Одесса, 1916.
4. Neuere Torfchemie. Dresden, 1930.
5. Химия торфа. Издание второе, Москва, 1932.
6. Die Entstehung von Kohle und Erdöl. Stuttgart, 1930.
7. Die Chemie der Kohlen. Stuttgart, 1931.
8. Химия угля. Издание второе, Москва, 1932.
9. Анализ горючих сланцев. Ленинград, 1933.
10. Химия коксовых углей. Москва, 1934.
11. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефти. Москва, 1935.
12. Анализ и исследование углей. Издание второе, Москва, 1936.
13. Происхождение углей и нефти. Издание третье, Москва, 1937.
14. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и способы опознавания. Москва, 1956.
15. Физические методы в исследовании углей. Москва, 1957.

Георгий Леонтьевич Стадников

Глинистые породы

*

РИСО АН СССР №38—74В. Слано в набор 27/III—1957 г.
Подписано к печати 16/X—1957 г. Формат 70×108^{1/16}.
Печ. л.23,5=32,19 Уч.-изд. л. 31,4. Тираж 2500. Т—08956
Изд. № 2386, Тип. зак. № 3283

Цена 24 руб.

*

Издательство Академии наук СССР
Москва Б-64, Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
24	17 сн.	Галка	Галька
60	22 св.	$c_2 = kc_1 p$	$c_2 = kc_1^{1/p}$
76		сноска на стр. 75	относится к стр. 76
80	24 св.	$c_2 = kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma c_1}$	$c_2 = kc_1 + \frac{\sigma c_1}{1 + \sigma_1 c_1}$
177	Табл. 63	оксилизир.	анализир.
193	24 св.	раствору кристаллфиолета. Закись железа отвечала 5,43 мл 0,1 н. рас- кошкой	раствору красителя. Воды, уда- ляемой при 120°, было 0,66%
204	13 св.		дикой кошкой
247	1 св.	Т а б л и ц а 59	Т а б л и ц а 95
260	Надпись к табл. 99	К-35	К-32
281	Табл. 103, 3-я графа	c_2^{Ba}	c_1^{Ba}
305	—	Т а б л и ц а 201	Т а б л и ц а 120
330	29 св.	c_1^{Ba})	(c_1^{Ba})
341	5 сн.	с табл.	в табл.
349	8 сн.	c_2^B	c_2^{Ba}
369	Табл. 151		В колонке «Дата» число 11/X должно быть после 10/X, ос- тальные нижестоящие числа этой колонки надо сдвинуть вниз на один ряд
373	13 св.	Изменение	Изучение изменения