

5(06)

Д-68

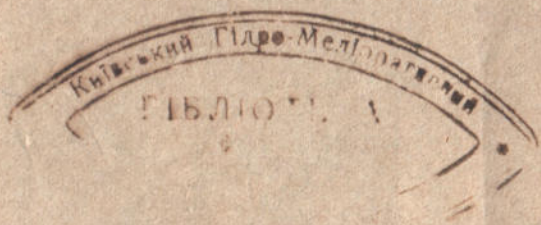
17

ПРАЦІ СІЧНЕВОЇ СЕСІЇ АКАДЕМІЇ НАУК УРСР

Д-68

ДОПОВІДІ  
ВІДДІЛУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
І МАТЕМАТИЧНИХ НАУК

II

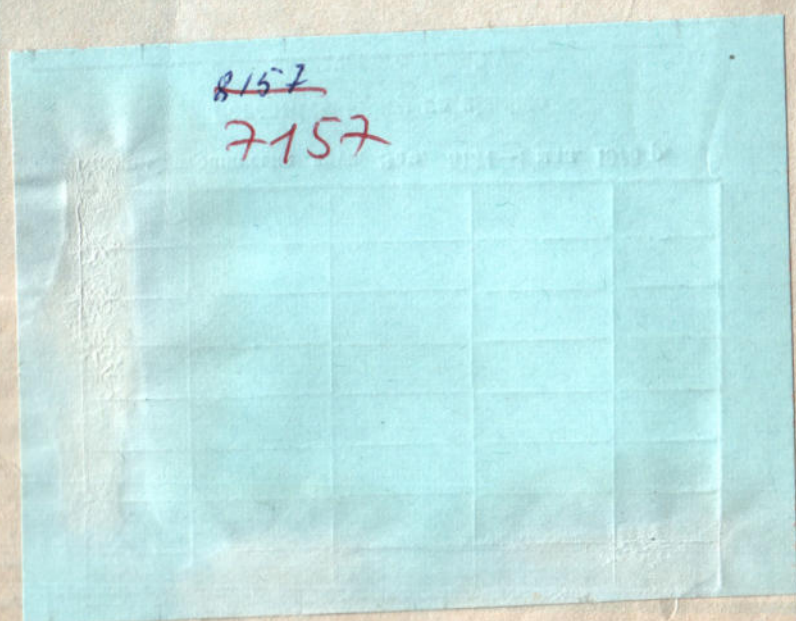


ВІДАВНИЦТВО АКАДЕМІЇ НАУК УРСР  
1944

7157-

Г. Д. П. О. Н. И.  
ХИРИМИА-ОМЕГО ВЕРИИ  
ЖАИ ХИРИТАУТАМ

~~8157~~  
7157





5(06)

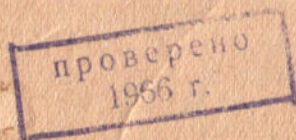
Д-68

ДОПОВІДІ  
ВІДДІЛУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ  
І МАТЕМАТИЧНИХ НАУК

II

Головний редактор — акад. Б. І. Чернишев.

Відповідальний редактор — П. П. Будніков.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
CHICAGO, ILLINOIS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS  
CHICAGO, ILLINOIS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS



## ВІД РЕДАКЦІЇ

Багатовікова історія людства знає немало випадків здичавілого вандалізму, що приводив до знищення цілих народів і їх культур. Останній приклад навали німецько-фашистських варварів, який відбувається на наших очах, перевищує все, що було досі відомо людству.

Фашисти поставили собі мету зруйнувати всю світову цивілізацію, розтоптати культурні цінності людства, закріпостити і винищити народи землі.

Німецько-фашистські розбійники, віроломно напавши на священні землі нашої соціалістичної батьківщини, вбивають у тимчасово захоплених ними радянських районах наших братів і сестер, знищують наше народне добро, руйнують наші національні святині.

Червона Армія, керована великим вождем і полководцем товаришем Сталіним, дає гідну відсіч зухвалим загарбникам, звільняє рідні наші землі, визволяє радянських громадян від кривавих окупантів. Наближається день повного розгрому фашизму, день звільнення від фашистського ярма пригноблених народів Європи.

Радянський уряд виявив велику дбайливість і своєчасно евакуював на схід, у глибокий тил, заводи, фабрики, культурні установи, мільйони радянських громадян. Штаб української науки, Українська Академія Наук, з її висококваліфікованими науковими кадрами і найбільш цінним обладнанням, своєчасно переведена до м. Уфи, де їй були створені необхідні умови для нормальної плідотворної праці.

З перших же днів свого перебування в Уфі Українська Академія Наук розгорнула велику роботу в своїх лабораторіях і кабінетах, в горах Урала, на полях і заводах Урала і Башкирії, в лікарнях і госпіталах, в місцевих бібліотеках і музеях. Проблеми танкобудування, авіабудування, моторобудування, питання поліпшення якості виробництва, найшвидшого відновлення здоров'я поранених захисників батьківщини, дальший розвиток наукової мислі в усіх галузях знання, завдання дальшого розвитку української культури — таке коло інтересів інститутів і колективів Української Академії Наук в дні Великої вітчизняної війни.

В результаті цієї діяльності на кінець 1941 року праця Академії Наук настільки зміцніла, що уже стало можливим скликати першу наукову сесію, яка й відбулась 12—14 січня 1942 року. На



цьому огляді наукової роботи Академії було з повною очевидністю показано, що прапор української культури, не зважаючи на всі намагання німецько-фашистських варварів, як і раніше, високо і переможно майорить над радянськими землями поруч з прапорами інших народів великого Радянського Союзу, що Українська Академія Наук, як і раніше, лишається штабом української науки, що не тільки не заглохло, а, навпаки, надзвичайно широко розгорнулось наукове життя в стінах Академії, що українські учені міцно злились з життям країни і всі свої сили віддають на допомогу батьківщині в її гігантській боротьбі з оскраженілим ворогом.

Роботи сесії, — коло 90 зачитаних на її засіданнях доповідей, — друкуються в 4 томах під назвою «Праці січневої сесії Академії Наук УРСР».

До складу даного, другого, тому входять доповіді Відділу фізико-хімічних і математичних наук.

Перший том, який вийшов із друку, охопив частину доповідей Відділу суспільних наук. Друга частина доповідей цього відділу, присвячена Башкирській АРСР, буде випущена Башдержвидавком окремим збірником. Третій том «Праць січневої сесії АН УРСР» охоплює доповіді Відділу біологічних наук, четвертий том — доповіді Відділу технічних наук.

---



Акад. В. А. СЕЛЬСЬКИЙ

## ЗНАЧЕННЯ РОЗВІДКОВИХ РОБІТ У ВИЯВЛЕННІ НАФТОНОСНИХ СТРУКТУР У БАРСР

Нафтовий фонтан, який забив у 1932 році у районі Ішімбаєва, поклав початок розвідковим роботам у Башкирії, нафтоносні райони якої стали ведучим центром усієї системи «другого Баку».

Щасливо обрані для свердловини молодим тоді геологом А. Блохіним точки, які дали 2 фонтани з чотирьох свердловин, що свердлилися, відразу ж визначили ті труднощі, з якими розвідувач мав зіткнутися у всіх своїх наступних роботах. Труднощі ці лежали в двох площинах: в незвичайному стратиграфічному розрізі району розташування нафтових родовищ і, подруге, в тому, що нафтові структури, як виявилось, були глибоко поховані й прикриті потужною покрівлею осадових утворів.

Незвичайність стратиграфічного розрізу полягала ось у чому. З одного боку, на порівнюючи невеликих просторах, вимірюваних десятками чи навіть одиницями кілометрів, то випадали, то знов з'являлися відклади цілих систем — третинної, мезозойської і ярусів уфійського, кунгурського; з другого боку, в цих районах ми натрапляємо на виключно швидку фаціальну змінність окремих горизонтів і зміни їх потужності. Ці обставини зразу ж висунули необхідність залучити на допомогу геології розвідковій можливості геофізики. Геофізику починають застосовувати з 1933 року, і до даного часу проведено роботу на землях Башкирії майже стома партіями. Поскільки стратиграфічний розріз є основним фактором, що впливає на результати геофізичних досліджень, необхідно стисло зупинитися на основних рисах будови й стратиграфії Башкирії. За своєю тектонічною будовою Башкирія може бути поділена на 4 частини:

1) складно-складчасту зону гірської частини — мало цікаву з погляду розшуків промислової нафти, через що ми далі її торкати-ся не будемо;

2) зону передуральської депресії, яка лежить в основному в за-південній і тій, що оточує її, частині середньої течії р. Білої, на якій зосереджені основні нафтодобувні райони;

3) східний кінець Середньо-Руської платформи, що займає всю північну частину Башкирії, і



4) ту частину Півн.-Сх. зони, яка не зовсім вдало носить назву Уфімського плато.

Свердловини, які прорізали в різних місцях різні стратиграфічні горизонти аж до кристалічної основи (щіл.  $1/20$  в Туймазах, глибина 1738 м.), проведені так, що в даний час ми маємо можливість вивчити характер усієї товщі осадових відкладів, яка становить інтерес для нафтовика.

Послідовність горизонтів і їх загальний склад можна представити слідуючою таблицею:

Девон	Франкський ярус	Вапняки, доломіти, бітумінові лупаки	100 м.	
Карбон	Фаменський »	Доломіти, щільні вапняки	297 м.	
	Турнейський »	Форамініферо - водоростеві вапняки	70 м.	
Карбон	Візейський ярус $C_1^2$	продукт товща піщано-галевритова	15 м.	
		Глинисто-вапняна товща	40 м.	} 360 м.
		Форамініферо - водоростеві вапняки	120 м.	
Доломітизовані вапняки	200 м.			
Середній карбон	$C_2^1$	штафеловий гор.	20 м.	} 270 — 591
		профузліновий	40 м.	
		шубертеловий $C_2^3$	80 м.	
		фузулінеловий $C_2^5$	50 м.	
Верхній карбон		вапняки $C_3$	150 м.	

Пермські Артинські доломіти і доломітизовані вапняки—140 м.

Швагеринівий горизонт	500 м.	möller'i 150 м.	urdalensis 150 м.	(lutugini 150 м.)
Горизонт Шахан до	1450 м.		(Ішімб. 300 м.)	(Ішімб. 300 м.)
		Кладохонусовий	85 м.	
		Кунгурські доломіти, ангідрити, гіпси	150 м.	
		(Ішімбаєво	до 1000 м.)	
		Уфімські червоно-кольорові піщан. і глин,	до 1000 м.	
		Казанські спіриферові глини	25 м.	
		Конхіферов. глинисті	100 м.	

Максимальні коливання потужностей спостерігаються в Уфімській товщі, що доходить по р. Нугуш 2700 м., з яких понад 1600 м. належить конгломератам.

По р. Усолці Уфімська товща має 400 м., а по р. Лемезі —1250 м., коло Уфі — 150 м.

Так само величезні коливання мають місце і в товщі Кунгура, варіюючи від десятків метрів до 1000 і більше, при чому склад її, куди входить цілий комплекс галогенних відкладів, змінюється ще більш примхливо і часто, ніж потужність.

Різкі коливання не тільки потужностей, а і літологічного складу Уфімських і Кунгурських відкладів обумовлюють і різке коливання фізичних констант, які, в свою чергу, обумовлюють покази геофізичних приладів.



	Щільність	Магн. спр.	Електро- провідн.	Пружна характ.
Третин. відкл. . . . .	1,5—1,8	10, 10 <sup>-6</sup>	4—0	1500 м/сек.
Уфімські . . . . .	1,8—2,7	20, 10 <sup>-6</sup> до 1000, 10 <sup>-6</sup>	20—1006	3000—3500
Кунгурськ . . . . .	2,15—2,19	0	∞	4300—4900
Гіпси . . . . .	2,5—2,8	0	∞	4800—4400
Ангідрити. . . . .	2,7—3,1	0	∞	4600—6000
Вапняки. . . . .	2,5—2,8	0	∞	6000—6500

Всі види геофізичної розвідки знайшли собі застосування на землях Башкирії, при чому маятниковими і магнітними спостереженнями покрита майже вся площа Башкирії, тоді як детальні дослідження проведені на дуже обмеженій площі, головним чином — району заплави середньої течії р. Білої, себто району Ішим-басва і його околиць.

В 1938 р. маятникові спостереження були проведені сіткою 20×20 км., доходючи до 10 км., з точністю до 2 мл.

В західній частині є зони позитивних і негативних відзначок, середня частина має негативні покази, а на захід вони знов стають позитивними. Різниця між картами в редукції Буге і Фая тільки в інтенсивності показів (позит. Буге менші, ніж у Фая, а негативні навпаки) і має місце, головним чином, за рахунок поверхневих факторів. Зона нулевої лінії грубо відділяє платформу від Уральської депресії.

Зона негативних значень сили ваги поширюється від 55 меридіану на схід, стаючи ширшою на південь і з'єднуючись з Ембою. Район цей треба розглядати як район глибокого поринання фундаменту.

На Захід від Стерлітамака мінімальна зона входить язиком у зону позитивних відзначок, відсовуючи нульову ізолінію далеко на захід. Південно-західне крило — круте, що свідчить про деякий упор, який міг тут існувати при формуванні складки. На північ від Уфи зона негативних показів виклинюється. Виходи основних вивержених порід у районі Білорецька не роблять помітного впливу на підвищення аномалії. Район Уральських гір, як за Фаєм, так і за Буге, належить до негативної зони, і тільки райони Магнітогорськ-Орськ належать до позитивної зони.

На магнітометрію звичайно покладається завдання з'ясування глибинної геології, на основі вивчення кристалічного ложа, захищеного потужною товщею осадових відкладів, бо осадові породи звичайно менш магнітні, ніж кристалічні породи. Кристалічні магнітомісткі породи повинні викликати на поверхні інтенсивне напруження всього поля і, особливо, вертикальної складаючої. Необхідно пам'ятати, що між осадовими відкладами існує велика відмінність у магнітній сприйнятливості, цілком достатній для того, щоб створити помітну аномалію. Зокрема, в районі Башкирії серед порід осадової товщі, як це видно з таблиці, відзначаються тільки шари уфімських відкладів, особливо горизонт мідистих піщаників. У всіх же інших магнітна сприйнятливість настільки мала, що причиною аномалії бути не може і їх треба шукати в глибоких шарах кристалічного фундаменту.



До аномалій, що виникають у наслідок неоднорідності осадової товщі, треба віднести: 1) всі острівці, розкидані по всій території, з напруженням 100—200 гам., 2) аномалії коло Єрмолаївки і Красноусольська.

До аномалій, що залежать від кристалічного ложа, треба віднести всі райони, магнітні поля яких відзначаються підвищеною інтенсивністю або в наслідок наближення кристалічного ложа до поверхні, або, що більш імовірно, в наслідок більш інтенсивного насичення кристалічних порід магнітними елементами. Все магнітне поле БАРСР за своєю інтенсивністю може бути поділене на 2 частини: східну й західну. Характер східної частини дозволяє припустити наявність глибокого поринання кристалічного фундаменту коло передгір'я Уралу. Це — широка впадина, яка цілком визначено своїми обрисами збігається з зоною поширення негативних, гравіметричних аномалій, сповнена потужних осадових відкладів.

Аномалію коло Єрмолаївки доводиться пов'язувати з виступами континентальних відкладів, зокрема конгломератів, нерівномірно розвинених по площі. На північ поверхня фундаменту має досить полого підняття і досить витриманий характер. Через те, що з усієї товщі осадових відкладів деякою величиною магнітної сприйнятливості відзначається товща Уфимських відкладів, — причиною коливань аномалії у межах 100—200 гам ми можемо вважати лише породи цього віку. При пересуванні на північ потужність уфимських відкладів різко зменшується, і, замість 1000 м., коло Ішімбаєва ми маємо тільки 150 м. коло м. Уфі. Відповідно до цього ми маємо вирівнювання ізодинами, яке збільшується до 30 км. замість 10 км., що має місце в південній частині.

При пересуванні на північ ми спостерігаємо досить спокійне поле з незначними щодо площі і інтенсивності аномаліями. На лінії Мішкіно — Красная Горка різко виділяється аномалія, утворюючи ступінь, при чому ізодинами розташовуються симетрично при радіально-осевому характері. Ця аномалія, мабуть, є наслідком глибинного впливу і спричинена підняттям кристалічного ложа, яке обмежує Уфимське плато з Південно-зах. боку, як район, що має витриманий склад і мало-дислокований характер. Витриманий градієнт так само спричиняється відсутністю магнітного матеріалу в осадовій товщі.

Півн.-зах. частина (Мішкіно — Бірськ — Дюртюлі) має спокійне магнітне поле при підвищенні вертикальної складаючої до 100 гам на 1 км.

На захід від Дюртюлі, у районі Яркеєво, помічається нове піднесення інтенсивності магнітного поля по лінії Яркеєво — Шаран — Туймази — Белебей. Розглядаючи характер аномалії, можна вважати, що кристалічне ложе на цій площі при загальній піднятості або має в ряді місць декілька піднять тектонічного характеру, або спричинене рядом інтрузій з значним вмістом магнітного матеріалу. Перший випадок — підняття кристалічного ложа — вимагає збільшення площі діяння на магнітну систему магнітного матеріалу, який входить до складу підняття, і згасання максимуму з певною



закономірністю. На ділі ми спостерігаємо обмежену площу і швидке згасання, що доходить на Чекманському і Шаранському максимумах 1960 гам на лінійний кілометр, що може свідчити про вплив інтрузій.

Докладний аналіз маятникової і магнітометричної карт дозволяє вважати, що природою їх є нерівності кристалічного ложа, яке підстилає осадові породи, і різного роду змінення його складу.

Обчислення глибини збурюючого фактору в районі Туймазів встановлює глибину залягання його в межах 2-х км., а проведена свердловина виявила кристалічні породи на глибині 1798 м.

Піднесена частина кристалічного масиву, очевидно, йде з Татарії через Туймазинський район на схід, і через деякий перетиск сполучається з Уфимським плато.

Нааявність похованих структур, з якими пов'язані основні нафтові площі, вимагала не лише проведення робіт, що з'ясовують загальну геологічну будову, але й розвитку пошукової і розвіdkової діяльності, спрямованої на деталізацію будови підземного рельєфу. Домінуюче значення і досі в цій справі належить варіометричним спостереженням. Поскільки нафтові горизонти виявились в основному пов'язаними з артинськими відкладами, що відзначаються великою щільністю і утворюють певні підземні виступи, треба було шукати яскраво окреслені максимуми. На цьому шляху варіометрична робота розвідника натрапила на величезні перешкоди, які заплутують ясність картини і страшно утруднюють інтерпретацію. До таких труднощів треба віднести:

1) нерівномірність залягання ангідритів, які, перевищуючи вапняки своєю щільністю і дуже часто не повторюючи тектонічної форми виступів вапняків, створюють максимум не в місцях піднесення артинських вапняків, а осторонь від них;

2) варіометричні максимуми можуть бути створені і потужним заляганням уфимської товщі, особливо якщо до складу її входять щільні породи;

3) велике нагромадження відкладів солі й гіпсу над піднесеннями артинських вапняків, що анулює вплив цих вапняків і може створити мінімум там, де має місце піднесення вапняків і повинен би бути максимум;

4) такий же мінімум над піднесенням вапняків може бути створений і значною масою третинних відкладів, які у вигляді лінз сповнюють дуже часто заглиблення у давніших породах.

Основні нафтові площі східного і західного масиву Ішимбаєва виявились гравіметричними максимумами, а ангідрити узгоджено залягають на вапняках; з цього був зроблений необережний висновок, що кожен максимум гравіметрії слід розглядати як піднесення вапняків, і треба його розбурювати. Дійсність виявила помилковість цього положення. Гравіметричні максимуми Косяковки, Рязановки, Байгузіна, Смакаєва виявились «порожніми», позбавленими піднесення артинських вапняків. Однак гравіметрична картина дозволила зробити висновок, що позитивні аномалії пов'язані з певними осями підняття, які мають меридіональне простягання. У східній максимальній зоні локальні аномалії пов'язу-



ються з підняттям Кунгура і артинських вапняків, але центри максимумів зміщені відносно склепіння (Ярбішкадак, Кашкара, Буранчино, Термень-Ялга, Кузьминовка). Тут все таки заслуговують на увагу Столяровка, Нуредавлетово, Кожак, Івановка, Козловка і максимуми в районі Юлдашева на лівому березі ріки Білої.

Зона мінімумів, розташована на захід і коло хутора Самарського, досягає найбільшої інтенсивності. Значне наростання сили ваги помічається в півн.-зах. напрямку; воно пов'язується з наявністю тектоніки Кунгура, але в артинських відкладах структур його не виявлено.

Отже, треба зробити висновок, що виступ вапняків відзначається гравіметричним максимумом, але не всякий виступ максимумує виступ вапняків.

Площі рифів гравіметричне поле характеризує зоною великих векторів, які різко зменшуються в західному напрямі.

Спостереження варіометричні ясно вказали на те, що користуватися тільки ними для визначення місця підняття артинських вапняків не можна, а що треба використати для цього ті з геофізичних методів, які, крім якісної картини, можуть легше визначити і кількісний бік, себто визначити і глибину залягання розшукваної структури. До таких методів треба віднести електрометричні і сейсмічні дослідження. Однак ці види дослідження теж натрапили на виключні труднощі.

Потужна товща галогенних відкладів Кунгура стала для електрометрії екраном, бо безмежно великий опір, яким відзначаються сіль, ангідрити й гіпс, становить перешкоду, яка не дає струмові проникнути крізь них і пройти на велику глибину, де залягають вапняки. Коли б поверхня відкладів Кунгура залягала згідно з поверхнею вапняків, тоді питання розв'язувалось би просто, і картина, що її може намалювати електрометрія, яка констатує місце і глибину залягання відкладів Кунгура, разом із тим відповідала б і визначенню характеру залягання артинських вапняків. Але через те, що так трапляється лише іноді, а здебільшого тектонічна будова кунгурських відкладів відмінна від будови артинських вапняків, — найбільше, на що тут здатна електрометрія — це відбити глибину й місце залягання кунгурських відкладів і скласти за ними структурну карту.

Інший результат виходить, якщо міцність кунгурських відкладів невелика, як це має місце на Карли-Дмитріївській структурі, або якщо поверхневі відклади повторюють характер будови шарів, що лежать нижче, як це почасти має місце в Туймазах, де уфімські відклади повторюють характер відкладу карбону.

На ще більшій труднощі натрапив при своєму застосуванні сейсмічний метод. Труднощі застосування сейсміки з позитивними наслідками обумовлюються трьома причинами: 1) потужним шаром алювіальних відкладів, що не дають змоги обрати належні умови закладення вибухової речовини; 2) цілковито ідентичною характеристикою пружних властивостей ангідритів і артинських вапняків, яка не дозволяє відрізнити одні від одних ангідрити від вапняків; 3) дуже нерівною поверхнею артинських вапняків.



Якщо першу причину вдалося обійти шляхом поглиблення свердловин, застосуванням глинистого розчину, введенням великої кількості води, то другу причину, як невід'ємну властивість самих порід, усунути виявилось неможливим. На протязі шести років всі зусилля, спрямовані на те, щоб одержати задовільний матеріал у вигляді сейсмограм, які дали б змогу вирисувати конфігурацію структур, утворених артинськими вапняками в районі Ішімбаєва, досі не дали будь-яких наслідків. До цих робіт були залучені всі кращі сили сейсмологів, була змінена апаратура, була змінена методика у вигляді застосування групування, вживання регулятора амплітуд, зміни методики обчислень — ніщо не допомагало. Лише в цьому році Г. А. Гамбурцев, який є провідним діячем в галузі нашої застосовної сейсмографії, виступив з методикою, яка, певно, змінить і всю методику геофізичної розвідки в цих місцях. Без попереднього погодження з Г. А. Гамбурцевим я прийшов до того самого висновку, що треба облишити думку про визначення місця піднесення артинських вапняків і особливо рифових піднять зверху. Кожен із виявлених досі масивів, якщо мати на увазі рифові утвори, не зважаючи на незалежність цієї форми від тектоніки, все таки виявляється цілковито ясно пов'язаним з певними тектонічними формами: рифи сидять на певних підняттях, і визначення глибинної тектоніки основи рифів може значно полегшити питання про відшукання самих рифових піднять. Завдання розвідки, отже, повинне базуватись на визначенні характеру тектонічної будови глибоко розташованих горизонтів порядку трьох і вище км.

Поза цим Г. Гамбурцева давно цікавила думка про ширше використання методу заломлених хвиль, щоб користуватись не тільки першими вступами, але поставити справу так, щоб можна було використати і кожний дальший вступ. Підготувавши з виключною ретельністю апаратуру, перевірили з виключною точністю роботу окремих ланок, а надто посиловачів і сейсмографів, Г. А. Гамбурцев приступив до роботи в серпні місяці 1941 року. Результат одержано виключний. На сейсмограмах вийшли незвичайно чіткі вступу, другі, треті і т. інш. Мало того, на тих же сейсмограмах вийшли, незвичайно чіткі відбиття, чого раніш не було до останнього часу. Пружні хвилі, вступаючи в пласти, які відрізняються своєю характеристикою, дають на сейсмограмі зовсім інший, різко відмінний запис. Запис цей настільки буває відмінний від сусіднього, що про нього зовсім певно можна говорити, коли хвиля вступає в інший пласт, а це дає змогу визначити і потужність цих пластів і характер їх залягання. Крім того, запис на сейсмограмах настільки тривалий, що стає можливим визначити тектоніку на глибині 5—10 км. Хоч такі глибини не можуть цікавити розвідувача, але, поскільки тектоніка спідніх горизонтів може відбиватися на тектоніці верхніх, знати будову глибоких, хоч і неприступних для свердління горизонтів становить теж великий інтерес: вони можуть служити гарними показниками будови верхніх горизонтів. Будова верхніх частин чітко вирисовується на одержаних тепер Г. Гамбурцевим сей-



смограмах, і якщо ми все таки не одержуємо картини чіткого розмежування поверхні артинських вапняків від ангідритів, то проте, як у тектонічному розумінні поводять себе вапняки, підкаже картина будови нижчих горизонтів. Треба лише, щоб правильно був обраний маркіруючий горизонт.

Який висновок можна зробити із сказаного? Жоден з попередніх методів не дав цілком позитивних наслідків, які відкривали б безпосередньо поховані структури рифів у районі Ішімбаєва, але комплекс застосованих методів, без усякого сумніву, спроможний полегшити розшуки.

Як ми бачили, найбільш певні наслідки досі дало гравіметричне знімання, але, поскільки й воно часто дає діаметрально протилежні результати, необхідно результати його підкріпити іншим методами. Ми вже говорили, що позитивні аномалії можуть бути спричинені не лише впливом ангідритів і вапняків, але і уфімськими шарами, і, навпаки, позитивні аномалії можуть бути анульовані або потужною товщею залягаючого кунгура, або третинними відкладами.

Тому, якщо на гравіметричному максимумі ми маємо магнітне, спокійне поле, ми можемо вважати, що в цьому місці нема уфімських відкладів, а має місце перекриття артинських вапняків або тільки кунгурськими відкладами, або кунгурськими з третинними.

Наявність третинних відкладів легко визначається, або електрометричними дослідженнями, або сейсмічними. Електрометрія визначає природу третинних відкладів за низькою опірністю, сейсмометрія за наявністю т. зв. «крутих осей», обумовлених крутими кутами падіння третинних порід, що залягають лінзоподібно.

Якщо ми маємо справу з гравіметричним мінімумом, то природу його можна визначити знов застосовуючи той же комплекс. Якщо електрометрія визначає відсутність третинних відкладів, а магнітометрія визначить відсутність уфімських, дасть у тому ж місці нульове значення поля, — можна впевнено говорити про потужне залягання кунгурських відкладів і, значить, глибоке поринання вапняків.

Отже, застосувавши комплекс дослідження і включивши ті вказівки, визначення яких геофізикою є поза сумнівом, ми можемо нарешті прийти до висновку, чи маємо ми справу з відшукованим підняттям вапняків, чи останнього нема.

При наявності глибокого поринання артинських структур і ця допомога геофізики є дуже істотною.

Чому ж, однак, місцеві організації не можуть похвалитися за останні два роки відкриттям нових нафтоносних структур, не зважаючи на величезну роботу, проведenu геофізиками, і виключні зусилля, спрямовані на відкриття нових родовищ?

Якщо побудувати карту місць, де проведені геофізичні роботи, то видно, що 85% їх зосереджені в районі, що прилягає до заплави р. Білої, і цілеспрямованість їх зосереджена на відшуканні рифових утворів. Автори розподілу розвідок виходять з тих міркувань, що найкращі колектори і максимальна здобич, відома Досі, безпосередньо пов'язана з утворами цього роду.



Свердлувальними роботами, проведеними на Шиханах, де було пройдено товщу карбону і виявлено девон, нафтопрояви були знадені в 13 горизонтах, аж до Фоменського ярусу.

Свердловина 101/1, пройшовши до глибини 2480 м. і виявивши низи карбону на центральному піднятті Ішімбаєва, натрапила також на цілий ряд ознак нафти.

Свердловини в Аллагуватево, Стерлібашево пройшли цілий ряд горизонтів девону з гарними ознаками нафти. Туймазинські промисли одержують промислову нафту з низів карбону, Бугурусланські промисли одержують промислову нафту з казанського ярусу, а випробування карбона теж виявило промислову нафту.

Таким чином, у різних точках Башкирії відклади карбону і девону виявляють або гарні ознаки нафти, або промислову нафту. Якщо в даний час обставини диктують необхідність одержання великої кількості нафти в районі, близькому до освоєних і технічно оснащених місць, для того, щоб добування відбувалося з мінімальними втратами і максимальною ефективністю, то у довоєнній частакі розрахунки, маючи перед собою завдання партії та уряду дати до кінця п'ятиріччя 10 мільйонів тонн нафти, були явно помилкові.

Чому вважається правильною думка, що рифові утвори повинні бути пов'язані з осевою лінією Ішімбаєва? Положення, що в напрямку заходу карбон спокійно знижується, а пермські горизонти вапняків підіймаються вище з заходу на схід (покрівля верхнього карбону в Туймазах—160 м., Стерлібашеві—969 м., в Ішімбаєві—1303 м.), і те, що західну частину ми розглядаємо як закінчення Руської платформи, не може служити доказом того, що на захід від Ішімбаєва рифові утвори не можуть бути знадені.

Але справа навіть не в цьому. Серед геологів нібито нема прихильників тієї думки, що нафтоносність рифів завдячує органічним речовинам самих рифів, а всі поділяють думку, що нафта мігрувала з нижчих горизонтів. Отже, рифи важливі постільки, поскільки з ними пов'язані гарні колектори. Але хіба вапняки і доломіти не можуть взагалі мати гарної колекторської спроможності? Звісно, можуть. Значить, уся справа повинна зійти не на шукання рифів, а на шукання структур взагалі. У цьому була основна помилка колишніх розвідувачів; цим шляхом ідуть, на жаль, і сучасні розвідувачі, зосереджуючи всі розвідувальні сили на вузькій смузі Приуральської западини, а іншим місцям приділяють надто мало уваги. Все ж таки увага повинна бути зосереджена тільки на шуканні сприятливих структур і ні на чому більше, бо при наявності останніх пористі горизонти легко можуть бути знадені, а наявність нафти і води, що супроводжують її, можуть служити причиною утворення пор. Рясно розкидані нафтопрояви на величезній території, складчастий характер цієї території, який може обумовити велику кількість сприятливих структур для нафтоагромадження, і, нарешті, наявність нафтових промислових районів і рифових утворів поза Ішімбаєвим з повною очевидністю говорить про те, що розвідкову діяльність не можна посереджувати на одній вузькій смузі передуральської западини, а



нею треба покрити увесь східний схил Руської платформи і взагалі всю Башкірію (виключаючи складно-складчасту зону Уралу), де, поза всяким сумнівом, будуть виявлені численні структури, і середніх—такі, що мають промислове значення.

Не можна забувати, що Друге Баку не виконує програми, даної партією і урядом, а до кінця п'ятирічки лишився один рік. Помилки треба виправляти, поки не пізно, тим більше, що вони ясні. Геофізика спеціально рифових утворів знаходити не може, та і не в них суть справи. Тому треба шукати сприятливих структур взагалі, — до цього геофізика покликана, це вона може виконати і виконає, якщо правильно будуть спрямовані й використані її сили.

Інститут геології  
АН УРСР

---

Акад. В. А. СЕЛЬСКИЙ

## ЗНАЧЕНИЕ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ РАЗВЕДКИ В ДЕЛЕ ОТКРЫТИЯ НЕФТЕНОСНЫХ СТРУКТУР В БАШКИРСКОЙ АССР

### РЕЗЮМЕ

Структуры, давшие в районе Ишимбаево первую промышленную нефть, после всестороннего палеонтологического изучения оказались глубоко погребенными рифами артинского возраста. Большая пористость и высокая насыщенность рифовых известняков нефтью привлекли внимание разведчиков к этого рода структурам и заставили сосредоточить средства на поисках и разведке этого типа поднятий.

Привлеченная к разведке геофизика во всех своих основных видах натолкнулась на чрезвычайные трудности, связанные с необычностью стратиграфического разреза. Эта необычность стратиграфии заключалась не только в резком изменении фациального характера отложений, но и в выпадении целых геологических горизонтов на очень ограниченном пространстве, а отсюда — и в совершенно невыдержанном характере физических констант, и в вытекающем из них неправильном процессе интерпретации.

Трудности эти в некоторых случаях остались непреодоленными и в настоящее время. К ним прежде всего относится невозможность определить характер залегания нефтеносных известняков в тех местах, где они соприкасаются с ангидритами, несогласно на них налегающими. Это происходит оттого, что физические константы ангидритов таковы, что они вуалируют физическую картину при сейсморазведке (одинаковая характеристика упругих свойств ангидритов и известняков), делают ее ложной при гравиметрических исследованиях (плотности ангидритов выше плотности известняков) и совершенно экранируют показания электрометрии.



Вновь предложенный метод проф. Г. Гамбурцева, заключающийся в некоторой модификации преломленных волн, дает основание надеяться, что трудности, встреченные сейсмометрией, будут обойдены. Что же касается трудностей, встреченных другими геофизическими методами, то они оказываются преодолимыми, если применить комплексное исследование. Так, если на гравиметрическом максимуме, чему соответствуют нормально залегающие артинские известняки, мы имеем спокойное магнитное поле, можно считать, что в этом месте отсутствуют уфимские слои, отличающиеся высокой магнитной восприимчивостью, а нефтеносные известняки перекрыты либо кунгурскими отложениями либо кунгурскими и третичными.

В случае наличия третичных отложений их присутствие легко определяется либо электрометрическими исследованиями либо сейсмическими. Электрометрия определяет природу третичных отложений по низкой сопротивляемости, сейсмометрия — по наличию т. н. «крутых осей», обусловленных крутыми углами падения линейнообразно залегающих третичных пород.

Если мы имеем дело с гравиметрическим минимумом, то природу его можно определить, применяя тот же комплекс. Если электрометрия определит отсутствие третичных отложений, а магнитометрия обнаружит отсутствие уфимских отложений путем нулевого значения поля, — можно безошибочно говорить о мощном залегании кунгурских отложений и, значит, глубоком погружении нефтеносных известняков.

Такая помощь геофизики при глубоком погружении нефтеносных артинских пород оказывается весьма существенной.

Глубокие разведочные скважины, вскрывшие всю толщу каменноугольных отложений и верхние слои девона, обнаружили присутствие нефти в целом ряде горизонтов в различных частях Башкирии. Это дает полное основание усиленно рекомендовать не ограничивать поисков погребенными рифами, а широко развернуть поиски благоприятных структур вообще, ибо они при широком распространении признаков нефти могут оказаться не менее ценными, чем рифы.

---

V. A. SELSKY,  
Member of the Academy

## THE SIGNIFICANCE OF GEOPHYSICAL PROSPECTING CONCERNING THE DETECTION OF OIL BEARING STRUCTURES IN THE BASHKIRIAN A. S. S. R.

### S U M M A R Y

After a close paleontological analysis from all points of view the structures having given the first producing oil in Ishimbaevo, proved to be profoundly buried by reefs of the Artinskian. The great poro-



sity and the high saturation of the reef limestone with oil attracted the attention of the oil prospectors upon such a kind of structures and compelled them to concentrate the resources on the searching and prospecting of this kind of upthrow.

Geophysics in all its fundamental aspects being attracted to participate in the prospecting came across tremendous difficulties in connection with the unusual character of the stratigraphic section. This singularity of the stratigraphy consisted not only in the sharp alteration of the facial character of the deposits, but as well in the falling out of entire geological horizons on a very limited space, and thence also in a quite inconsistent character of the physical constants and in the process of interpretation ensuing from them.

These difficulties remained unsurmounted in some cases even up to date. First of all, it is the impossibility to determine the character of the oil-bearing limestone beds, where they are adjacent to anhydrites uncoformably overlying them. It results from the constants of the anhydrites being physically of such a kind, that they are veiling the physical aspect at the seismic prospecting (an identical characteristics of the elastic properties of the anhydrites and limestones), makes them false at gravimetric investigations (the density of anhydrites is higher than the density of limestones), and screen wholly the readings of electrometry.

The method recently proposed by Prof. G. Gaburtzev, consisting in a certain modification of the refracted waves gives reason to expect that the difficulties encountered will be avoided. As what considers the difficulties confronted with other geophysical methods, they prove to be elusible with the application of complex investigation.

Thus, if on the gravimetric maximum, to which normally bedded Artinskian limestones correspond, we have a quiet magnetic field, we may consider that in this locality Ufimskian layers distinguished by a high magnetic susceptibility are missing, and the oil bearing limestones are overlain whether by Kungourian deposits or by Kungourian and Tertiary ones.

In case of presence of Tertiary deposits, their presence is easily determined whether by means of electrometric or by means of seismometric investigations. Electrometry determines the nature of the Tertiary deposits by their low resistibility and seismography — by the presence of the so-called «steeply dipping axis», conditioned by steep angles of dipping of Tertiary rocks lenticularly bedded.

If we have to do with a gravimetric minimum, it is easy to determine its nature by application of the same complex. If electrometry determines the absence of Tertiary deposits and magnetometry states the presence of Ufimskian deposits by means of the zero value of the field — one can faultlessly speak of a mighty bedding of Kungourian deposits and, consequently, of a deep submersion of oil-bearing limestones.

Such an assistance of geophysics at a deep plunging of the oil-bearing Artinskian rocks proves to be very essential.



Deep prospecting wells after having developed the whole sequence of carboniferous deposits and the upper layer of the Devon, showed the presence of oil in a series of horizons in different regions of Bashkiria. This gives serious reason to recommend intensely not to restrict oneself in the researches to buried reefs only, but to expand widely the searches for favourable structures altogether, which, with expansion of oil signs can prove to be no less valuable, than reefs.

---

- 7157 -





Акад. П. П. БУДНІКОВ

## АНГІДРИТОВИЙ ЦЕМЕНТ ІЗ ГІПСІВ ТА АНГІДРИТУ БАШКИРІЇ І ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ У ПРОМИСЛОВОСТІ Й КОМУНАЛЬНОМУ БУДІВНИЦТВІ

### ГІПСИ ТА АНГІДРИТИ БАШКИРІЇ

Башкирська АРСР виключно багата на поклади гіпсу та ангідриту. Поклади гіпса пов'язані з кунгурськими, уфімськими і частково казанськими відкладами пермської системи, які покривають собою значну частину західної Башкирії.

З численних точок гіпсових виходів зручні для широкої експлуатації такі родовища:

1. Охлебінинське родовище (вверх по р. Білій, від Уфи коло 40—50 км) практично невичерпне і займає перше місце в БАРСР. Розвідані запаси розцінюються в 150 млн. т. Подальші розвідки, без сумніву, збільшуватимуть названу цифру.

2. Ішеєвське родовище (біля 8 км на схід від м. Стерлітамака) — пласт гіпсу залягає на терені до 20—25 кв/км, височиною 60—80 м.

3. Карайганівське родовище (біля 6 км на північ-схід від м. Стерлітамака) практично невичерпне покладами гіпсу і багатьма ін.

За даними Г. В. Вахрушова (1) гіпс залягає у БАРСР у вигляді прошарів, гнізд, лінз, пластовидних і штоковидних скупчень серед різних осадових порід. Поклади гіпсу в багатьох місцях вимірюються десятками кілометрів у горизонтальному напрямку і сотнями метрів у вертикальному. Загалом геологічні запаси гіпсів у західній частині Башкирії практично можна вважати необмеженими. Виходи і оголення гіпсів надзвичайно численні.

Масивні і товсто нашаровані гіпси звичайно відрізняються значною чистотою, тим часом як тонко нашаровані часто бувають засмічені глинистими, карбонатними та залізистими частинками і в багатьох місцях перешаровуються з іншими породами або містять в собі прошари і включення їхні.

У таблиці I наводимо дані хімічного аналізу гіпсів деяких типових родовищ БАРСР.



Родовища	Втрати при прок.	Нерозчинні рештки	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Охлебінське родовище .	20,38	—	0,20	32,73	0,36	46,09	—
Ішевське родовище .	20,05	—	0,32	32,25	—	45,31	0,86
Карайчавінське »	20,92	0,06	0,03	32,80	0,17	46,20	—
Чесноківське »	21,42	0,12	0,28	31,80	0,92	45,62	—
Смакаївське »	20,96	—	0,28	32,72	0,15	44,17	0,84
Курочкина гора »	20,97	0,67	0,05	32,95	1,53	43,88	—

Поклади ангідриту в Башкирії щільно пов'язані з кунгурськими гіпсами і користуються широким розповсюдженням, при чому досягають значної величини (2). На велику увагу з практичної точки зору заслуговують природні виходи ангідриту, які піднімаються вище рівня р. Білої та її притоків р.р. Сим, Зилім, Інзер та ін. Так, відомі виходи ангідриту в Уфімському, Караїдельському, Аургазинському, Кармаскалінському, Красноульському, Макаровському, Куюргазинському і ін. районах. По цих точках ангідрит залягає у вигляді гнізд, лінз, пластовидних і штоковидних скупчень.

Охлебінське родовище ангідриту своїми запасами та якістю посідає перше місце в СРСР. Частина Охлебінського ангідриту можна здобувати у відкритих кар'єрах, а більш значну частину — під землею.

В таблиці 2 наведені дані хімічного аналізу деяких типових родовищ БАРСР.

Таблиця 2

Родовища	H <sub>2</sub> O	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Охлебінське родовище . . . . .	0,96	0,20	41,02	0,52	57,60	—
Охлебінське родовище . . . . .	0,6—1,2	0,03—3,6	37—41,7	0,1—1,7	35—56,6	0,1—4,2
Кара-Ташське родовище . . . . .	0,5—6,73	0,1—0,5	37,16—40,17	0,12—0,32	55—57,87	до 0,03

В'яжучі речовини з гіпсу, обпаленого при різних температурах. Рациональне, комплексне використання природної сировини становить собою важливе завдання промисловості СРСР. Гіпс і ангідрит заслуговують у цьому відношенні на велику увагу. У залежності від температури обпалу двоводного гіпсу, ми можемо одержати різного роду в'яжучі речовини. Так, при температурі обпалу близько 120—170° або вищій, що залежить від способу виробництва, одержується в основному напівводень чи так званий штукатурний гіпс. В температурному інтервалі 200—400° існує розчинний ангідрит, а



при 400—750° утворюється нерозчинний ангідрит, або так званий «намертво обпалений гіпс», ідентичний з природним ангідритом.

До 750° у гіпсі, таким чином, зустрічаються різні алотропічні модифікації (напівгідрат, розчинний і нерозчинний ангідрит), але в них немає зміни хімічної формули сірчанокислого кальцію. При пропіканні  $\text{CaSO}_4$  від 750° і вище одержується так зв. гідралічний, або естрих-гіпс.

При температурі від 750° починається дисоціація  $\text{CaSO}_4$  з виділюванням  $\text{SO}_2$  і утворенням вільного вапна. Питання, у якій формі є «вільне вапно» (у вигляді твердого розчину чи основного сульфату) у гідралічному гіпсі, покищо не можна вважати за вирішене. Будівельна ж міцність затверділого естрих-гіпса частково з'ясовується наявністю в ньому силікатів та алюмініатів кальцію.

Гіпс і ангідрит уже здавна притягають увагу дослідників, спрямовану на використання цієї сировини для одержання сірки, сполук сірки з хлором (3), сірчастого газу та сірчаної кислоти, з одночасним одержанням цементу (4), а також сульфата амонію (5).

Вплив різних каталізаторів на гідратацію ангідриту та одержання цементу. У цій роботі я торкаюсь лише питання про використання гіпсу та природного ангідриту як сировини для одержання ангідритного цементу і використання його в будівництві. Штучно одержаний нерозчинний ангідрит, чи так званий «намертво обпалений» гіпс, а також природний ангідрит, коли їх роздрібнити, не мають властивості твердіти при замішуванні їх водою, подібно штукатурному гіпсу, і тому до останнього часу не має значення в будівельній практиці. Спроба активізувати цей «мертвий» продукт не дала добрих практичних наслідків.

Мої дослідження щодо «оживлення» нерозчинного ангідриту (природного або штучно одержаного) показали, що воно здійснене за допомогою найрізноманітніших речовин. Оскільки зчеплювання гіпсу обумовлене спочатку процесом гідратації, а потім кристалізації, перед нами насамперед стояло завдання знайти такі речовини, які сприяли б гідратації нерозчинного ангідриту.

Вивчаючи природу естрих-гіпсу, у процесі зчеплювання якого вирішальне значення має окис кальцію, що утворюється при дисоціації сульфату кальцію при високій температурі, — мені спало на думку оживляти нерозчинний ангідрит через добавку тонкого порошку  $\text{CaO}$

Досліди виявили, що максимальна гідратація ангідриту настає через 7 днів при 3%  $\text{CaO}$ ; при цьому приєдналося 2,3% води (гідратацію  $\text{CaO}$  було взято до уваги). Подальші досліди встановили, що чимало солей, лугів і кислот можна з успіхом вживати як прискорювачі гідратації ангідриту. Кращі наслідки дав бісульфат натрію; максимум гідратації був при добавленні 1,5%  $\text{NaHSO}_4$  при чому через сім днів приєдналося 13,5% води. На швидкість гідратації нерозчинного ангідриту досить впливає розмір зерен його, температура обпалення та температура води замішування.



Після першого процесу гідратації ангідриту настає другий — кристалізація, зчеплювання та твердіння; тому надалі у мене виникла думка про застосування ряду речовин, які прискорюють гідратацію ангідриту, для одержання цементу.

За вихідну сировину взяли природний прозорий гіпс такого хімічного складу: втр. при прок. 20,92%, CaO 32,68%, SO<sub>3</sub> 46, 29%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,03%, нерозч. рештка 0,09%. Гіпс обпалювався при

Таблиця 3

Каталізатор	% доданого ка- талізат. від ваги CaSO <sub>4</sub>	Нормальна густина в %	Терміни зчеплювання в год./хвил.		Тимчасовий опір розтягненню (1:0) в кг/см <sup>2</sup> через <sup>1</sup>			
			по- чаток	кі- нець	4 дні	7 день	28 день	60 день
CaO . . . . .	1	39	5—30	11—20	24	32	39	40
NaHSO <sub>4</sub> . . . . .	1	33	0—40	1—45	28	33	42	44
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1	33	0—42	1—35	16	21	30	36
KHSO <sub>4</sub> . . . . .	1	35	0—35	1—40	32	43	48	51
Квасці алюмін. . . . .	2	35	2—10	3—55	24	28	38	45
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	2	34	2—00	4—10	20	26	31	34
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1	36	—	—	44	35	32	—
NaHSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5	32	0—42	1—45	29	33	56	66
CuSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,8							
NaHSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,6	35	2—15	6—25	22	26	37	48
FeSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,8							
CaO } . . . . .	0,5	38	4—05	6—50	9	13	32	—
FeSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5	34	0—53	1—55	34	40	42	49
CuSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,8							
CaO } . . . . .	1,0	40	2—50	6—35	18	25	39	35
FeSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> } . . . . .	0,6	36	1—10	1—50	20	28	32	41
FeSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,8							
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5	34	0—40	1—25	34	40	42	46
CuSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,8							
Сульфатована глина <sup>2</sup> . . . . .	7	35	1—00	2—45	28	37	52	—
Основний гранул. до- менний шлак . . . . .	10	29	2—05	3—25	16	28	31	33
Основний негранул. до- менний шлак . . . . .	5	28	2—15	9—00	19	20	26	32
Попіл горючих лунаків . . . . .	5	30	—	—	22	35	36	39
Глиноземистий цемент (з доменного шлаку) . . . . .	50	28	0—32	0—58	30	36	42	57
Доломіт, обпалений при 900° . . . . .	3	38	6—45	10—30	26	31	36	38

<sup>1</sup> Опір стисненню ангідритового цементу (1:0) через 28 днів коливається від 180 до 480 кг/см<sup>2</sup>, що залежить від природи та якості каталізатора.

<sup>2</sup> Сульфатовану глину готували обробкою пропеченої глини (вміст Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—36%) при температурі біля 750° сірчаною кислотою (на 100 гр. глини брали 58 г. сірчаної кислоти 60° Bé).



температурі біля 600° протягом 4 годин, а потім роздрібнювалася у лабораторній шаровій мельниці до тонкості: рештка на ситі 4900 відтулин/см<sup>2</sup>—8—11%. Як каталізатори діяли різні середні та кислі солі, кислоти, луги, подвійні солі, луговини, що відщеплюють речовини й комбінації солей. Випробування чистих цементних зразків у вигляді стандартних вісімок провадилися через 4, 7, 28 і 60 днів (повітряне зберігання). В поданій на стор. 21 таблиці наведені дані випробувань.

Наведені дані дослідників показують, що при одержанні ангідритового цементу прийнятні як каталізатори ангідриту різні речовини.

Практичне значення можуть мати — вапно, бісульфат натрію чи сульфат натрія у сумішці з мідним або залізним купоросом сірчаноокислий глинозем, алюмінієві квасці, основні доменні шлаки, попіл горючих лупаків (активність залежить від способу спалення лупаків, температури, способу охолодження та від хімічного складу попелу), високо глиноземисті шлаки і доломіт, обпалений приблизно при 900°.

Дальші досліді проведено на сирових матеріалах, хімічний склад яких подано в табл. 4.

Таблиця 4

Матеріали	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	Втр. при прок.
Гіпс . . . . .	1,00	0,60		32,62	—	47,10	—	18,75
Доменний шлак основний (гранул.) . . . . .	32,84	10,15	0,65	50,8	1,28	2,95	1,22	0,22
Доменний шлак відвальний . . . . .	32,9	12,0	0,52	44,1	4,08	3,05	3,53	0,41
Доломіт . . . . .	4,10	5,45		30,36	16,28	—	—	43,95
Вапно . . . . .	1,72	4,10	1,62	92,25	сл.	—	—	—
Відхід від виробництва глинозему <sup>3</sup> . . . . .	8,25	10,42	2,82	42,42	0,22	1,20	Na <sub>2</sub> O 5,1	28,27

Гіпс обпалювався при температурі біля 600°, а доломіт — біля 900°. Ангідрит розмелювали разом з добавками. Випробування одержаного цементу проводилось на стандартних зразках з нормальним піском 1 : 3 через 4, 7 і 28 днів. Дані випробувань наведені у таблиці 5 (ст. 23).

Механічна міцність ангідритового цементу залежить від хімічного складу вихідної сировини, температури і тривалості обпалення гіпсу (практично слід держати температуру обпалення 600—700°), тонкості помелу (слід мати решток на ситі з 4900 відтул./см<sup>2</sup> не більше 15—20%), природи та кількості каталізатора (природа та кількість каталізатора залежить від призначення цементу та місцевих умов) і бодоцементового фактору. Ангідритовий цемент відзначається рівномірністю зміни обсягу, якщо він не має CaS

<sup>3</sup> Покидьки перед додаванням до ангідриту треба просушити при 120° або пропекти при температурі до 800°.







и CaO при кислих каталізаторах. Вага літра вільно насипаного цементу коливається від 0,75 до 1,00, вага літра утрясеного — від 1,00 до 1,35. Додатки до ангідриту доменного шлаку чи глиноземистого цементу підвищує водостійкість цементу.

Цемент із природного ангідриту. Наші дослідження і дослідження С. П. Зоріна показали, що цемент можна одержати також з природного ангідриту без обпалення, лише одним помелом із відповідними каталізаторами.

За вихідний матеріал було взято природний ангідрит Охлебінського родовища. Хімічний аналіз ангідриту показав: втр. при прок. 6,30%, CaO 34,40%,  $R_2O_3$  1,05%, MgO 4,38%,  $SO_3$  49,15%; нерозчинна рештка—5,01%; вогкість 0,20%. Об'ємна вага 2,80; пористість (водопоглинання) 0,4—1,8%; міцність на стискування 376—482 кг/см<sup>2</sup>. В ангідриті були невеликі прошарки вапняку. Ангідрит розмелювався до тонкості: сито в 10000 відтул./см<sup>2</sup> без рештки.

У наведеній нижче таблиці 6 показані дані випробувань ангідритового цементу з каталізаторами, що дали кращі наслідки. Крім відмічених у таблиці 6, вживано CaCl<sub>2</sub>, NaOH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, рідинне скло і ін.

Таблиця 6

Найменування домішок	% домішки від ваги CaSO <sub>4</sub>	Термін зчеплюван. в год.-хв.		Тимчасовий опір в кг/см <sup>2</sup> через 28 день (1:0) Повітряне збереження	
		Початок	Кінець	Розтягнення	Стиснення
CaO . . . . .	3	0—50	2—25	10	175
» . . . . .	5	0—45	1—45	18	157
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,2	2—15	3—55	13	103
» . . . . .	0,4	2—05	3—05	9	87
FeSO <sub>4</sub> . . . . .	0,5	6—00	12—30	15	138
» . . . . .	2	4—05	4—50	26	184
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (56° Be) . . . . .	0,25	2—15	2—30	23	152
» . . . . .	0,5	4—02	5—55	19	118
FeSO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5	1—40	2—05	17	104
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> }	0,5				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> } . . . . .	0,5	1—15	1—30	22	158
CuSO <sub>4</sub> }	0,5				
Доломіт, обпалений при темп. ~ 800° . . . . .	5	5—35	9—15	13	127
Магnezит, обпалений при темп. біля 800° . . . . .	3	12—25	16—50	19	178
» . . . . .	5	11—30	14—40	21	170
Портланд-цемент R <sub>28</sub> = «400» . . . . .	5	1—50	3—45	22	143
» . . . . .	10	1—40	3—40	30	173

Нормальна густина тіста 20%. Тимчасовий опір стисненню провадився на половинках вісімок. На збільшення механічної міцності цементу значно впливає попереднє сушіння природного ангідриту, його чистота і підвищення тонкості помелу.



Результати досліджень показали, що із штучного і природного ангідриту можна одержати цемент, при чому багато солей з успіхом прийнятні як прискорювачі гідратації ангідриту. Вплив каталізаторів на прискорення гідратації можна пояснити тим, що  $\text{CaSO}_4$  має здатність утворювати комплексні сполуки. Можливо, що зерна ангідриту при наявності води і солі утворюють на поверхні нестійкі складні гідрати типу: (сіль). $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Первинний нестійкий гідрат розпадається потім за рівнянням: (сіль). $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  (сіль). $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Після першого процесу гідратації настає другий — зчеплювання і твердіння цементу. Пояснити процес зчеплювання лише гідратацією, однак, неможливо; тут велике значення, мабуть, має ще й перекристалізація.

У процесі твердіння ангідритового цементу теоретично можна розрізнати три основних періода:

1) Період розчинення і гідратації; позитивний тепловий ефект процесу гідратації в значній мірі компенсується від'ємним тепловим ефектом розчинення;

2) Період колоїдації (утворення аморфних мас гелю) і зчеплювання, які супроводжуються швидким виділенням тепла; при цьому настає перша стадія склеювання зерен цементу;

3) Період поступової кристалізації, під час якої виділюється незначна кількість тепла.

Ці три періоди практично не проходять один за одним у певній послідовності, а накладаються один на другий: утворення насиченого розчину і гідратація ще не встигають закінчитися, як на поверхні зерен цементу починається процес колоїдації. З другого боку, можливе утворення кристалів раніше, ніж закінчиться процес колоїдації.

Дійсний хід процесу може викривлятися в залежності від різних факторів, наприклад — від хімічного складу, ступеня роздрібнення, гранулометричного складу порошку цементу, форми поверхні однорідності зерен і т. ін.

Випробування при каталізаторах  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  дало наслідки, наведені в таблиці 7. Підвищення міцності ангідритового цементу в перші години твердіння можна пояснити тим, що на поверхні зерен  $\text{CaSO}_4$ , як відзначено вище, спочатку утворюється нестійкий складний гідрат, який і спричиняється до певної міцності цементу. Тим часом гідрат, який утворився, розпадається, при чому в період розпаду спостерігається зниження міцності. В міру гідратації і перекристалізації цемент набирає все більшої міцності.

Затверділий сухий ангідритовий цемент, роздрібнений і знов замішаний водою, вже без домішки каталізатора, знов зчеплюється і твердіє, але міцність його трохи спадає.

Ангідритовий цемент, який показав на розтягнення через 28 днів  $40,2 \text{ кг/см}^2$ , після першої регенерації через той же відрізок



Час в годинах після замішування	Тимчасовий опір розтягненню в кг/см <sup>2</sup> (1:0)	Час в днях після замішування	Тимчасовий опір розтягненню в кг/см <sup>2</sup> (1:0).
1,0	1	2	25,0
1,5	4,8	4	27,5
2,5	14,0	7	26,5
5,0	19,8	10	35,0
8,0	25,0	28	48,5
24,0	16,6		

часу показав 32,8 кг/см<sup>2</sup>, а після третьої — 28 кг/см<sup>2</sup>; при цьому зразки цементу ущільнились.

Дослідження зразків ангідритового цементу, що вже зчепився, показало після витримування у вогкій атмосфері протягом 3 днів, що зразки приєднали від 2 до 6% гідратової води, через 3 тижні — від 3,5 до 8,5%, а через 3 місяці — від 8 до 14%. Звідси видно, що гідратація ангідриту — лише поверхнева, а тому для підвищення міцності затверділий цемент слід витримувати деякий час у вогкій атмосфері. Після затвердіння цементу, тобто — коли відбулась часткова гідратація CaSO<sub>4</sub>, а потім кристалізація на поверхні зерен ангідриту, — міцність зерен останнього, набута при обпалюванні, зберігається. Завдяки міцності зерен ангідриту і поверхневій гідратації їх та, отже, наявності двогідрату, а також наявності нерозчинного ангідриту, розчинність цементу у воді незначна. Її можна в певній мірі зменшити через домішку основного доменного шлаку або попелу горючих лупаків.

### ВИКОРИСТАННЯ АНГІДРИТОВОГО ЦЕМЕНТУ В БУДІВНИЦТВІ

Ангідритовий цемент вироблявся за методом, запропонованим мною, у Кінешмі «Стандартстроем», при чому цемент використовувався для дослідних споруд. Обпал гіпсу провадився в муфельній печі для залізного сурику. В Іваново-Вознесенську був збудований Державним текстильним трестом перший завод ангідритового цементу. Весь цемент при цьому використано для будівництва житлових будинків (штукатурка по дереву з застосуванням дрانی). Ангідритовий цемент виробляли в Краматорську, Артемовську, Архангельську, в Ташкенті і Ленінграді на заводі «Пролетарий». Цемент виробляли також в Краматорську. Обпал гіпсу на ангідрит провадився у шахтній печі з виносною топкою і був використаний для виробництва безклінкерного шлакового цементу за запропонованим мною методом. Ангідритовий цемент, випущений Артемівським заводом, було використано для перебудовання й ремонту (штукатурка по дереву з вживанням дрانی і на цегляній кладці) лабораторії технології силікатів Харківського хіміко-технологічного Інституту.



Цемент заводу «Пролетарий» в Ленінграді використовується для скріплення чугунних частин з фарфоровими ізоляторами. Заводи ангідритового цементу було збудовано в м. Уфі і в м. Стерлітамаку. В 1941 р., згідно рішення Уряду СРСР, в м. Уфі збудовано і пущено в експлуатацію завод ангідритового цементу з продуктивністю 15 т. т. на рік.

Завдяки працям інженера С. П. Зоріна (7), ангідритовий цемент був широко випробуваний у лабораторних умовах і застосований у різних галузях будівництва в м. Стерлітамаку й у м. Уфі.

На основі широкого проведення експериментальних робіт і одержаних даних можна тепер констатувати, що ангідритовий цемент можна з успіхом вживати в таких галузях виробництва:

1. **Штукатурка.** Розчин із чистого цементного тіста (1 : 0) з піском (1 : 4) по цеглі й дереву дає міцну штукатурку<sup>4</sup>. Колір штукатурки або чисто-білий (при вапняковому каталізаторі), або ніжно-блакитний (при мідному купоросі). При домішці деяких мінеральних фарб штукатурка набирає відповідних кольорів і сили.

Проведення штукатурних робіт не відрізняється від звичайних (на вапні, або цементі, або алебастрі). Оскільки ангідритовий цемент — повітряне в'язуче, — не можна вливати його для штукатурки стін будинків, де є постійна виробнича вогкість (пар, вода), як от — лазні, пральні, тістомісильні, розливочні, ванни, уборні, парильні, фарб'ярні і т. ін. В деяких випадках, де пара води буває час від часу (ванни), стіни можна зберігати покраскою на оліфі. Ще краще — попереду вкрити стіну гарячою чистою оліфою, а потім, після її висихання, пофарбувати чи емалевою чи масляною фарбою бажаного кольору.

2. **Розчин.** Ангідритовий цемент дає розчини високих марок з піском річковим або шлаковим (до 1 : 3—1 : 4). Ці розчини морозостійкі до певного складу (1 : 3—1 : 4) і цілком придатні для відповідних повітряних кладок цегли, плитняку, стінних блоків, гіпсових та ангідритових каменів і т. д.

Марки розчину в залежності від його об'ємного складу можуть бути такі (таблиця 8).

Таблиця 8

Склад за об'ємом	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
Марка на річковому піску	65	20	15	12	10	5
Марка на шлаковому піску	75	35	15	10	4	3

З часом міцність розчину повільно підвищується. Якщо користатися розчином на ангідритовому цементі, то необхідно додержувати таких основних правил:

1) замішувати розчин на відрізок часу не більше 50—60 хв.,

<sup>4</sup> Для одержання морозостійкої штукатурки необхідно вживати розчин цементу з піском від 1 : 1 до 1 : 2.



з тим, щоб встигнути використати його до початку зчеплювання;

2) цемент і пісок відмірюється відповідними мірниками за обсягом, змішується «насухо» до однорідної сумішки, і тоді додається вода до консистенції (конус ЦНИЛ—7—8 см), зручної для проведення кладки;

3) не допускати «омоложення» або повторного приливання води і примусового розмішування розчину, де вже почався процес зчеплювання;

4) цеглу перед укладкою необхідно добре змочити, щоб не було відсмоктування води з розчину;

5) питання кладки на морозі на розчині з ангідритового цементу ще не вивчене достатньо, і кладку цю можна допускати як досвідну, з додержанням таких умов:

1) пісок повинен бути сильно підогрітий;

2) вода повинна бути гаряча аж до окропу;

3) кладку по її закінченні слід закрити утеплюючим покриттям (брезенти, рогожі, тюфяки та ін.);

4) цемент і пісок беруть такі, які відповідають всім вимогам ОСТ'ів;

5) віддавати перевагу розчинам жирним за складом від 1:1, до 1:2,5 і в крайньому разі до 1:3;

6) вистили цегли або плитняка повинні бути чисті, без снігу, мерзлої грязі, льоду і ін.;

7) змочувати цеглу або плитняк бажано гарячою водою.

Примітка: Всі попередні положення стосуються кладки повітряної. Для кладки фундаментів не допускати розчинів ангідритового цементу, коли є ґрунтова вода або ґрунт завжди сирий. При умові постійно сухого ґрунту, кладку фундаментів можна робити і на ангідритовому цементі (краще на розчинах жирних за складом 1:2 — 1:3 за об'ємом.)

**3. Теплобетони.** Широка можливість відкривається для використання ангідритового цементу у вигляді стінних блоків на основі мінеральних (шлаки і ін.) або органічних наповнювачів (тирса, одубина і ін.), а також у вигляді пустотілих стіноблоків без наповнювачів (напр., типу «Крестьянин», Панютіна, Буличева, «Українець» або ін.). Ці стіноблоки мають ряд переваг:

1) об'ємна вага їхня нижча, ніж у цегли, і стіна тонша, ніж із цегли (товщина стіни коливається у межах 40—45 см);

2) блоки мають достатню механічну міцність і здатні бути несущими у стінних елементах;

3) блоки в жирних сполуках морозостійкі і витримують повний цикл заморожувань під час лабораторних досвідів, а також випробувані в дослідних будівництвах (до 1:3—1:4);

4) блоки вогнетривкі і не запалюються навіть від факелу паяльної лампи, передають тепло дуже погано;

5) добре приймають штукатурку без оббивання стін драпкою;

6) вологонасичуваність їх не більша, як у цегли (при відповідному складі блока);

7) стіна з блоків легша за цегляну в 1,5—2 рази, чим досягається економія на транспорті, на фундаментах по їх кладці і на ритті ровів для них:



8) кладка блоків проходить швидше, ніж цегли.

Основні показники міцності на стиск теплобетонних блоків наведені в табл. 9.

Вибір складів блоків залежить від їх призначення та умов служби кожного об'єкта будівництва.

**4. Бетон із ангідритового цементу на мінеральних наповнювачах:** пісок, гравій і пісок-шлак вугільний та доменний, гіпс, ангідрит і ін.

За ОСТ<sup>ом</sup>-100 марка ангідритового цементу встановлена. При вивченні бетону різного складу у лабораторії, на цементах з якістю вищою за ОСТ, одержані такі показники міцності бетону (цемент-пісок — жорства, віком 28 діб):

- 1) Жирові состави (1 : 0,5 : 0,5) дає бетон порядку 120—130 кг/см<sup>2</sup>;
- 2) бетони 1 : 1 : 1 до 45—50 кг/см<sup>2</sup>;
- 3) бетони 1 : 2 : 3 до 15—20 кг/см<sup>2</sup>.

Бетони на основі ангідритового цементу мають такі особливості:

- 1) всі вони морозостійкі при умові випробування їх без насичення водою;
- 2) під час випробування на морозі з насиченням водою бетон, жирний за своїм складом (до 1 : 3), починає руйнуватися після 3—5 циклів заморожування. Більш худі бетони не витримують заморожування (цемент цей повітряний).

Виготовлення бетону на основі ангідритового цементу проводиться так само, як і на портланд-цементі. Якщо економічно цемент буде прийнятний і бетон відповідає розрахунковим даним, то цей бетон можна рекомендувати на такі деталі всіх будівництв звичайного типу:

- 1) бетонові основи під підлоги (паркет, лінолеум, шашка, мостовка, метлахська плитка і т. ін.);
- 2) бетонова основа під асфальтове покриття для підлог, тротуарів і проїзної частини шляхів;
- 3) міжповерхове перекриття;
- 4) площадки сходів;
- 5) колони;
- 6) фундаменти під машини (в сухих ґрунтах);
- 7) карнизи, підвіконники.

**5. Залізобетон.** Зчеплення залізної арматури з бетоном досить міцне і знаходиться в межах від 15—30 кг/см<sup>2</sup> поверхні арматури.

Таблиця 9

Рід піску	Склад за об'ємом	Опір стисненню в кг/см <sup>2</sup> через 28 днів
Шлаковий пісок .	1:0,25	160
	1:0,50	150
	1:0,75	130
	1:1	100
	1:1,5	80
	1:2	50
	1:2,5	(40)
	1:3	30
	1:4	15
	1:5	10
	1:6	7
Тирса . . . . .	1:0,25	130
	1:0,5	80
	1:0,75	80
	1:1	50
	1:1,5	50
	1:2	20
	1:3	14
	1:4	7,5



Однак, тимчасово, аж до остаточного вивчення питань про запобігання корозії арматури, рекомендувати залізобетон на основі ангідритового цементу передчасно. Чиста арматура ржавіє і утворює навколо себе прошарок жовтого кольору (сірнікисле залізо), іноді плями виступають назовні.

Міроприємства щодо запобігання корозії арматури (пофарблення, обміднення, покриття шаром шлако-портланду або безклінкерного шлакового цементу, бітумним лаком і ін.) покищо—лише спробні і не мають широкого вжитку в залізобетоні на основі ангідритового цементу.

Маємо ще ряд галузей, де ангідритовий цемент можна з успіхом застосовувати: 1) штучний мрамор для облицювальних робіт; 2) цемент для посадки ізоляторів на залізні крюки (заміна імпортового цементу); 3) виготовлення дахової черепиці з чистого ангідритового цементу або з ангідритового цементу з піском.

Інститут геології  
АН УРСР

#### Література

(1) Г. В. Вахрушев. Строительные материалы минерального происхождения Башкирии. Уфа. 1936 г.

(2) Г. В. Вахрушев и С. П. Зорин. Гипсы и ангидриты Башкирии и их использование. Уфа. 1936.

(3) П. П. Будников и Э. И. Кречь. Сульфат кальция, как источник получения хлоридов серы. Журнал Прикладной Химии, № 6, 1941, стр. 747—765.

(4) П. П. Будников. Производство портланд-цемента и серной кислоты из гипса (ангидрита). Изд. центр. совета Всесоюзн. Общества изобретателей. 1933, стр. 1—22.

Его же, «Социалистическая индустрия», 1933, № 9, стр. 31—33, № 10, стр. 35—41.

С. М. Рояк, М. И. Гершман и др. Труды ВНИЦ, вып. 10, 1935.

(5) П. П. Будников. Гипс и его исследование. Изд. Академии Наук СССР. 1933.

(6) П. П. Будников. Активирование шлаков доменных печей и получение бесклінкерного цемента. Доклады Академии Наук СССР, № 5, 1934, стр. 255—263. «Новости техники», № 2, 1941, стр. 33—35.

П. П. Будников и В. К. Гузев. Активирование кислых доменных шлаков и получение бесклінкерного цемента. Доклады Академии Наук СССР, том XXVIII, № 8, 1940, стр. 712—714.

(7) С. П. Зорин. Ангидритовый цемент и временные технические условия для работы с ним. Уфа. 1933 и 1934 г.

Акад. П. П. БУДНИКОВ

## АНГИДРИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ ИЗ ГИПСОВ И АНГИДРИТА БАШКИРИИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И КОММУНАЛЬНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

### РЕЗЮМЕ

Башкирия исключительно богата залежами гипса и ангидрита. Залежи гипса приурочены к кунгурским, уфимским и частично к казанским отложениям пермской системы, которые покрывают собой значительную часть западной Башкирии.



Залежи ангидрита Башкирии тесно связаны с кунгурскими гипсами и пользуются широким распространением, достигая при этом значительной мощности.

В зависимости от температуры обжига гипса можно получить полуводный гипс, ангидрит растворимый, ангидрит нерастворимый и эстрихгипс.

Искусственно полученный нерастворимый ангидрит (т. н. «намертво обожженный гипс»), а также природный ангидрит не обладают способностью затвердевать при затворении их водой подобно штукатурному гипсу.

Исследования автора в отношении «оживления» нерастворимого ангидрита (природного и искусственно полученного) показали, что оно может быть произведено самыми разнообразными веществами. Так как схватывание гипса обуславливается сначала процессом гидратации, а затем кристаллизации, то перед автором прежде всего стояла задача найти такие вещества, которые способствовали бы гидратации нерастворимого ангидрита.

При изучении природы эстрихгипса, в процессе схватывания которого решающее значение имеет окись кальция, образующаяся при диссоциации сульфата кальция при высокой температуре, у автора возникла мысль оживить нерастворимый ангидрит путем добавки тонкого порошка  $\text{CaO}$ . Исследования показали, что максимальная гидратация ангидрита наступает через 7 суток при 3%  $\text{CaO}$ . Дальнейшие исследования установили, что многие соли, щелочи и кислоты могут быть с успехом применены в качестве ускорителей гидратации ангидрита. Лучшие результаты дал бисульфат натрия.

На скорость гидратации ангидрита большое влияние оказывает величина зерен последнего, температура обжига и температура воды затворения. После первого процесса—гидратации ангидрита наступает второй—схватывание и твердение. На основании этих явлений у автора и возникла мысль о применении ряда веществ, ускоряющих гидратацию ангидрита, для получения цемента.

Ангидритовый цемент получен автором обжигом природного гипса при температуре около  $600-700^\circ$  с последующим помолом полученного ангидрита с добавками (в количестве от 0,5 до 10%) извести, бисульфата или сульфата натрия в смеси с железным или медным купоросом, серноокислого глинозема, алюминиевых квасцов, основного доменного шлака, золы горючих сланцев, доломита, обожженного при температуре  $800-900^\circ$ , отхода от производства глинозема из боксита или др. Вместо искусственно полученного ангидрита, можно использовать природный ангидрит.

Механическая прочность ангидритового цемента зависит от природы и количества катализатора, температуры обжига гипса, тонкости помола, водоцементного фактора и чистоты цемента и колеблется в следующих пределах: сопротивление сжатию (1 : 0) через 28 дней от  $180-480 \text{ кг/см}^2$ , а цемента с нормальным песком 1 : 3 от  $100-250 \text{ кг/см}^2$ , сопротивление растяжению (1 : 0) через 28 дней от 25 до  $56 \text{ кг/см}^2$ , а цемента с нормальным песком от 17 до  $42 \text{ кг/см}^2$ .

Ангидритовый цемент широко испытан в строительстве особенно в Стерлитамаке и Уфе (работы инж. С. П. Зорина), и в настоя-



щее время уже имеется ряд заводов, включая заводы Уфы, вырабатывающих этот цемент.

Ангидритовый цемент используется для штукатурных работ (1 : 0 до 1 : 4) по кирпичу и дереву; он дает растворы высоких марок (до 75 и выше) с речным и шлаковым песком (1 : 3 до 1 : 4), пригодные для ответственных воздушных кладок кирпича, плитняка, стеновых блоков и пр.

Ангидритовый цемент может быть широко использован в виде стеновых блоков на основе минеральных (шлаки и пр.) и органических наполнителей (опилки, одубина и пр.), а также в виде пустотелых стеновых блоков без наполнителей.

Ангидритовый цемент используется для бетона при минеральных наполнителях — песок — гравий и песок — шлак по об'ему. Блоки на основе ангидритового цемента морозоустойчивы. Ангидритовый цемент может применяться для приготовления искусственного мрамора, для посадки изоляторов на крючья, для изготовления черепицы и пр. и особенно там, где требуется скоростное строительство.

---

P. P. BUDNIKOFF,  
Member of the Academy

## THE ANHYDRITE CEMENT OUT OF THE GYPSUM OF BASHKIRIA AND ITS USE IN INDUSTRY AND COMMUNAL CONSTRUCTION

### S U M M A R Y

Bashkiria is exclusively rich in deposits of gypsum and anhydrite. The gypsum deposits are referred to the Kungurian, Ufimian and partly to the Kazanian deposits of the Permian system overlying a considerable part of western Bashkiria.

The anhydrite deposits of Bashkiria are intimately connected with Kungurian gypsums and are widely distributed attaining a considerable thickness.

In dependence of the baking temperature of the gypsum, semiaqueous gypsum, dissolvable and undissolvable anhydrite as well as estrich gypsum can be obtained.

Undissolvable anhydrite artificially obtained (the so-called «dead burned gypsum»), as well, as the natural anhydrite do not possess the ability of solidifying at their mingling with water similarly to plaster.

The investigations of the author concerning the «activation» of undissolvable anhydrite (natural and artificially obtained), showed that it could be produced by most different substances. The setting of gypsum being stipulated first by the process of hydration and then by that of crystalization, there arose before the author in the first place the problem of finding such substances, which would contribute to the hydration of undissolvable anhydrite.

In studying the nature of estrich-gypsum in the process of setting



of which calcium oxide, formed at the dissociation of calcium sulphate at a high temperature, is of great importance, the author conceived the idea of activating the undissolvable anhydrite by means of adding fine CaO powder. The investigations showed, that a maximum hydration on anhydrite takes place in 7 days time with 3 p. c. CaO. Further investigations established that many salts, alcalies and acids could be successfully applied as accelerators of the hydration of anhydrite. The best results were given by sodium bisulphate.

A great influence is produced upon the rate of anhydrite hydration by the size of grains of the latter, the temperature of the burning and the temperature of the water used for mixing. After the first process of anhydrite hydration there sets in a second one — that of setting and hardening. On the basis of these phenomena the author conceived the idea of applying a series of substances accelerating the hydration of anhydrite in order to obtain cement.

Anhydrite cement has been obtained by the author by means of burning natural gypsum at a temperature of 600—700° with following grinding of the anhydrite obtained with additions (in a quantity from 0,05 to 10 p. c.) of calcium oxide, sodium bisulphate or sodium sulphate mixed with ferrous or copper sulphate (green or blue copperous), alumina, aluminium alums, basic blast furnace slag, oil shade ashes dolomite baked at a temperature of 800—900° waste of production of alumina out of boxite or others. Instead of artificially obtained anhydrite, natural anhydrite can be used.

The strength of the anhydrite cement depends on the nature and quantity of the catalyst, the temperature of the gypsum burning, the fineness of grinding, the watercementing factor and the purity of the cement, and fluctuates in the following limits: the compressive resistance with normal sand 1 : 3 from 100 to 250 kg/cm<sup>2</sup>; encile strength (1:10) in 28 days tim from 180—480kg/cm<sup>2</sup> and that of cement with normal sand 1; 3 from 100 to 250 kg/cm<sup>2</sup>; tensile strength (1:0) in 28 days from 25 to 26 kg/cm<sup>2</sup>. and that of cement with normal sand from 17 to 42 kg/cm<sup>2</sup>.

The anhydrite cement has been widely tested in construction, especially at Sterlitamak and in Ufa (papers of Ing. S. P. Zorin), and at present there exist several works, including Ufa, where this cement is being produced.

Anhydrite cement is being used for plaster works (1 : 0 to 1 : 4) on brick and wood; it yields high grade solutions (up to 75 and higher) with river-sand and slag-sand (1 : 3 to 1 : 4), useful for responsible suspension layings of brick, laystone, for wall blocks etc.

Anhydrite cement can be widely used in form of wall blocks on the base of mineral (slags etc.) and organic (sawdust, owsr and oths.), as well as in form of hollow wall blocks without fillings.

Anhydrite cement is applied for concrete wit mineral fillings, sand-gravel and sand-slag according to the volume. Blocks on the foundation of anhydrite cement prove to be riigid against frost. Abhydrite cement can be used for preparation of artificial marble, for setting isolators on crooks, for manufacturing tiles etc., and especially there, where speedy construction is needed.



Акад. О. Н. СОКОЛОВСЬКИЙ

## ДО ПЕРЕГЛЯДУ ДЕЯКИХ ОСНОВНИХ ПОЛОЖЕНЬ ІНЖЕНЕРНОЇ ГЕОЛОГІЇ ТА ГРУНТОЗНАВСТВА

### I

Як відомо, при проєктуванні різних гідротехнічних, меліоративних споруд, будівель, влаштуванні шляхів, будуванні тунелів тощо в основу розрахунків доводиться класти дані про фізичні властивості ґрунтів. Але технічне використання ґрунтів за сучасними нормами обмежується їхніми природними властивостями, які за традицією розглядаються як щось абсолютне й незмінне.

Оцінюючи такі технічні властивості ґрунтів та гірських порід, як міцність і водні властивості (капілярність, проникливість для води), звичайно виходять із знання їхнього механічного (гранулометричного) складу. Звідси — розподіл ґрунтів на зв'язні й пухкі, рихлі, на проникливі й непроникливі.

Але на ділі часто трапляється великий розрив між теоретично вирахованими величинами й дійсними. Так, напр., відомо, що питомий опір ґрунтів до обробітку (а разом з тим і норми горючого) встановлюється відповідно до їхнього механічного складу (важкі, середні, легкі ґрунти). А проте практика дає разючі приклади розходжень дійсних витрат горючого з цими нормами.

Так, 1936 року до нас звернулося Харківське ОблЗУ з приводу того, що деякі МТС, розташовані на легкосуглинистих чорноземах, на багато перевищували встановлені для них норми, в той час, коли інші, зв'язані з досить важкими глинистими чорноземами, добре укладалися в них. Ближче ознайомлення з «Картою ґрунтів УРСР» (I) показало, що в першому випадку ми маємо діло з солонцюватими чорноземами Наддніпрянщини, а в другому — з нормальними середніми й грубими чорноземами. Перші — неструктурні солонцюваті — зазнали на собі впливу іона Na; останні ж — структурні, насичені (до 90%) на Ca та почасти на Mg.

Отже, механічні властивості ґрунтів є функція не самих лише кількісних факторів (гранулометричний склад), але й якісних (хімічні моменти, поперед усього — склад увібраних катіонів): для фізичних, зокрема — механічних властивостей ґрунту не байдуже, з яким саме катіоном зв'язана його колоїдна частина (глина та гумус).



Вплив різних солей ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  тощо) на фізичний характер ґрунту помічено практиками вже давно<sup>1</sup>, але роль саме увібраних катіонів, висунуту К. К. Гедройцем (2), кількісно вперше доведено нами (3), як це показано в табл. 1 для структурного харківського чорнозему (0—20 см).

Таблиця 1

Опір ґрунту на роздавлення кгр/см<sup>2</sup> (табл. 1). Resistance of soil kgr/cm

Чернозем насичено Chernozem saturated	Fe <sup>...</sup>	H <sup>·</sup>	Ca <sup>..</sup>	Контроль Natural sample	Mg <sup>..</sup>	NH <sup>·4</sup>	
Зразки виготовлено без замішування Samples not stirred	1,4	1,8	4,4	6,4	12	28	—
... з замішуванням Samples stirred	—	—	—	13,0	—	—	62

Опір на роздавлення зразка з гор. 1 (B) стовпчастого солонця складає до 81 кгр/см<sup>2</sup> (4), пересічно 61 кгр., в той час, коли цегла дає 75 кгр.

Так само змінюється й чіпкість ґрунту, як це видно в табл. 2.

Таблиця 2

Сила прилипання гр/см<sup>2</sup> (5). Adhesion of soil gr/cm<sup>2</sup>

Горизонти:	H (A):	1 (B):	PH (BC)
Зернистий пілуватоглинистий чорнозем . . . . . Structural silty-clayey chernozem	1,19	—	1,83
Глибкоковпчастий піщаноглинистий солонець . . . . . Columnar sandy-clayey solonetz	6,55 (HE)	7,3	—

Тут знову маємо дужче виявлення даної властивості в легшому щодо його механічного складу ґрунті. При штучному солонцюванні сила прилипання для чорнозему й глини збільшується в 3—4 рази (Волков).

Звичайно, ці явища відбиваються й на господарських показниках ґрунтів: солонці вимагають більшої витрати горючого й води на га оранки; зменшується, рівняючи до чорноземів, продуктивність праці, як це видно, напр., з даних Маландина (5) при оранці на 12 см. (табл. 3).

<sup>1</sup> Розпушування важких ґрунтів під дією вапни та гіпсу і навпаки, замулювання, утворення корки від вживання  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Таблиця 3

	Опір на крюк у кгp Resistance of soil kgp	Виорано га за 8 год. Tilled per 8 hours ha	Витрата кг на га	
			керосину	води
			Spent per ha kgr	
			kerosen	water
Слабосолонцюватий челя- бінський чорнозем . . . Slightly solonized cher- nozem	657	4	17	18
Корко-стовпчастий соло- нець . . . . . Crusty-columnar solonetz	1617	2,9	22	25

З наведених прикладів, які стверджують безпосередню залежність між характером увібраних катіонів і фізичними властивостями ґрунтів, бачимо, що наші уявлення про зв'язки й пухкі ґрунти потребують перегляду; що вони не мають абсолютного значення; що, нарешті, ми маємо швидкий спосіб з важких ґрунтів робити пухкі, вводячи в їхній колоїдний комплекс замість Na-іона  $Fe^{++}$ ,  $Ca^{++}$ , або замість  $Ca - Na$ , і навпаки, збільшувати їхню зв'язність. Перше має значення для полегшення обробітку ґрунту, а останнє — для технічного використання земляних матеріалів, напр. — для будівельної справи.

## II

Те, що сказано про механічні властивості ґрунтів, цілком підходить і до водного режиму їх.

Відома всім проникливість пісків і непроникливість глин, які й займають відповідні місця в класифікаціях, де є й напівпроникливі ґрунти (напр. леси, глинисті піски). Звідси спроби складати формули для визначення, напр., фільтраційного коефіцієнта на підставі даних механічного складу. Але, як і в попередньому випадку, і тут розрив між теоретичними величинами і дійсністю, часом навіть для пісків, буває дуже великий (6, 7), не кажучи вже про глинисті ґрунти, що бувають і структурними і неструктурними. Причина й тут у механістичному підході — нехтуванні якісного боку справи — ґрунтових колоїдів з їхньою надзвичайною мінливістю.

Колоїди змінюють свої властивості під впливом як фізичних факторів — висушування, звогчення, діяння тепла, світла, електричного струму — так само й хімічних (поперед усього — зміни увібраних катіонів), часом зсідаючись, часом набрякаючи, переходячи з стану геля в золь, і навпаки, даючи за певних умов коагуляційні структури, що нагадують загускання (застудневание) желатини (8) і т. д.



Під час набрякання об'єм колоїдів збільшується за рахунок води, що вступає в масу колоїду, розсуваючи його міцели та молекули (міцелярний та пермутоїдний типи набрякання (9). Набрякання залежить від ступеня гідрофільності колоїдів, яка зростає відповідно до вдачі увібраних катіонів.

В поруватій масі ґрунту процес фільтрації динамічний, затухаючи в глинистих ґрунтах через набрякання та замулювання їхніх пор; у глинистих пісках, навпаки, через вимивання глинистих часток фільтрація з часом може й зростати.

Одно слово, з виразом Дюкло, це — своєрідний симбіоз величезної інертної міцели, «колоїдного аніону» з рухливими катіонами. Зміна увібраних катіонів тягне за собою цілковиту зміну всієї поведінки колоїдів щодо води, зміну всіх фізичних властивостей їх.

Нами вперше було поставлене питання про залежність змін фільтраційного коефіцієнту та капілярних властивостей (табл. 4) ґрунту під впливом змін увібраних катіонів (10).

Таблиця 4

Харківський чорнозем (0—20 см) насичено:  
Influence of adsorbed cations on capillary properties of chernozem.

Зразки насичено катіонами: Samples saturated	Fe <sup>+++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Контроль	Mg <sup>++</sup>
	Час підйому води на 2,8 см (хвилини) . . . . .	2	3,5	3,5
Time of rising of water for 2,8 cm. (minutes)				
Пересічна швидкість підйому (см/сек) . . . . .	2,3·10 <sup>-2</sup>	1,3·10 <sup>-2</sup>		8·10 <sup>-3</sup>
Average velocity of capillary rise (cm/sec).				
Зразки насичено катіонами: Samples saturated	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>		
		на 1,2 см	ще на 1,6 см	на 2,8 см
Час підйому води на 2,8 см (хвилини) . . . . .	600	2880 (2 дні)	40320 (28 днів)	43200 (30 днів)
Time of rising of water for 2,8 cm (minutes)				
Пересічна швидкість підйому (см/сек) . . . . .	7,7·10 <sup>-5</sup>	7·10 <sup>-6</sup>	6,6·10 <sup>-7</sup>	—
Average velocity of capillary rise (cm/sec.)				

Отже всмоктування води чорноземом різко спадає після заміни увібраних Ca + Mg на Na. Навпаки, введення Fe<sup>+++</sup> (Al<sup>+++</sup>), чи H<sup>+</sup> сильно прискорює входження води в проби ґрунту. Причина цього, очевидно, в змінах поруватості ґрунту, діаметра його пор. Звичайна формула, що визначає висоту капілярного всмоктування  $h = \frac{2\sigma}{r}$ ,



за якою вона ніби - то має зростати без краю, непридатна вже для мікропор, а для ультрамікропор і поготів. Разом із зменшенням діаметра пор збільшується частка води, фіксованої їхніми стінками, нерухомої води, яка ще дужче звужує про-світ пор. Збільшується тертя води об стінки, яке, нарешті, перемагає капілярні сили<sup>2</sup>.

Тут хімічний фактор спричинився до знищення агрегатів ґрунту, диспергації його колоїдів та закриття його пор.

Так само впливають увібрані катіони й на фільтраційну здібність ґрунту: насичення ґрунту Са, особливо Fe<sup>+++</sup> та Al<sup>+++</sup> підвищує її, а заміна Са на Na зводить її на нівець, яке видно з рис. 1 та 2.

швидкість фільтрації (смішель на хвили)  
Velocity of filtration (drops per minute)

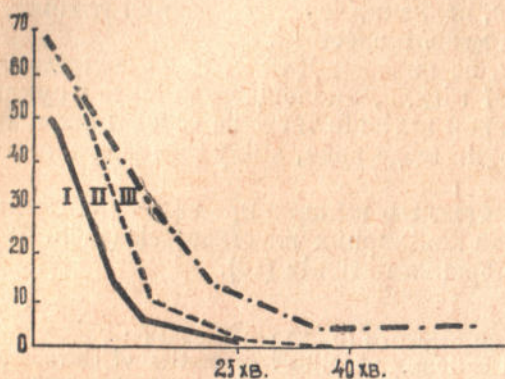


Рис. 1. Зміни водопроникливості чорнозему, насиченого  $\text{NH}_4$ .  
Changes of filtering capacity of chernozem saturated with  $\text{NH}_4$ .

I—без підсушування—not dried; II—підсушено над  $\text{CaCl}_2$ , dried over  $\text{CaCl}_2$ ; III—підсушено при  $50^\circ\text{C}$ —dried at  $50^\circ\text{C}$ .

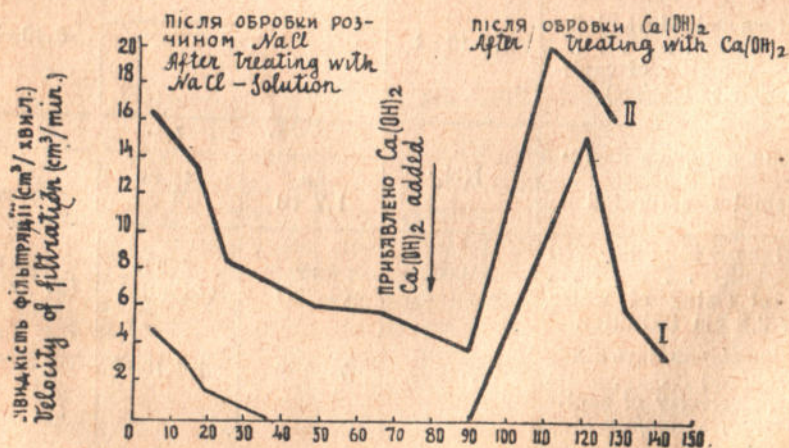


Рис. 2. Зміна водопроникливості чорнозему (за Н. Вернандер).

I—Sample not dried, II—вразок підсушено при  $50^\circ\text{C}$ . Sample dried at  $50^\circ\text{C}$ .

<sup>2</sup> Це, між іншим, давно доведено експериментами Аттерберга (див. наш «Курс с.-г. ґрунтознавства», Київ, 1935.); тому невірне твердження, нібито за всіх змін діаметра здобуток височини капілярного підйому на величину радіуса залишається постійний;  $rh=146-147$ .



швидкість фільтрації води  $\text{cm}^3/\text{хвил}$   
*Velocity of filtration of water  $\text{cm}^3/\text{min}$*

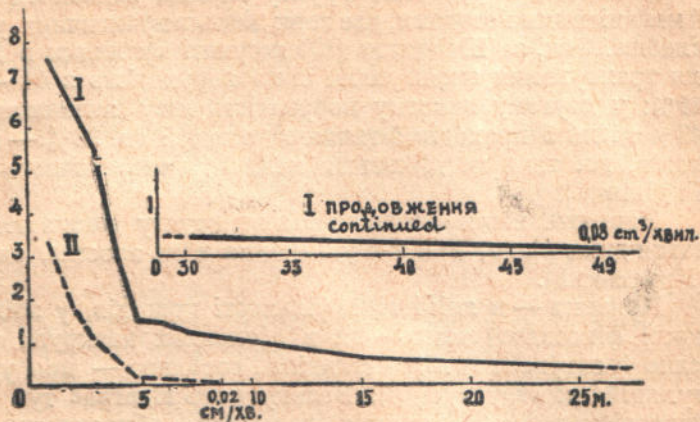


Рис. 3. Зміни водопроникливості кварцевого піску.

- I—пісок перемішано в 50% глинистого чорнозему.  
*Sand mixed with 50% clayey chernozem.*  
 II—пісок покрито тією ж кількістю чорнозему,  
*Sand covered with same quantity of chernozem.*

Навіть у чистому піску введення прошарку засолонцьованого чорнозему в декілька мм завтовшки дає аналогічний ефект (див. рис. 3).

Щодо глиняного рудуватого піску або до гумозних (чорноземних) пісків, то можна наочно показати як катастрофічно спадає фільтрація крізь них після засолонцювання без ніяких додатків глинистих матеріалів: пісок стає набагато менш проникливим, ніж глинисті ґрунти; пісок перестає діяти як пісок. Це з'ясує і вдачу колоїдних оболонок, що вкривають піщинки, і характер їхнього зв'язку з кварцевими поверхнями, як це видно з рис. 4.

Пептизація цих плівок після обробки піску розчином  $\text{NaCl}$  свідчить, що вони мають електронегативний характер, що це зовсім не гідрати заліза, як звичайно думають, а комплексні амфолітоїди, де  $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  зв'язано з  $\text{SiO}_2$  та гумусом.

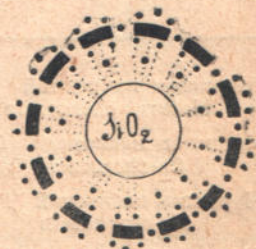


Рис. 4. Схема будови зерна залізуватого піску.

Колоїдна плівка зв'язана з поверхнею кварцевих зерен через увібраний  $\text{Ca}$ , і після заміни його на  $\text{Na}$  цей зв'язок руйнується, II колоїди пептизуються і піщинки «оголяються», гублячи свою колоїдну «шкурку», звільняючись від неї. Це — ще одна форма

<sup>3</sup> Це дало мені підставу до створення нового методу боротьби з фільтрацією в будівництві водосховищ, каналів, гребель, доріг (проти розмокання їхнього полотна), тощо.



синтетичних компонентів вторинних глин, які утворюються в наслідок взаємодії продуктів вивітрювання<sup>4</sup>.

Звичайно, поруватість ґрунту можна, здалося б, зменшити й механічними методами, але вони діють в практичних умовах значно слабше. Так, за Шайдигом (12) лесуваті суглинки в Бобріках після трамбування зменшували свою поруватість з 44—52% до 30—41%; у другому випадку поруватість лесу зменшилась з 49% до 43% після 5 проходів 5-тонного котка, й до 33% — після 25 проходів, все таки не дійшовши навіть до теоретичного мінімуму (за Ридіним).

Навпаки після осолонцювання ґрунту поруватість зменшується дуже різко, при чому об'ємна вага зростає, сягаючи до 2,1 (Крупський).

Причина — в зміні гідрофільності колоїдів, у збільшенні кількості фіксованої води — як в оболонках навкруги часточок, так само й затриманої між останніми, особливо — при утворенні коагуляційних структур (8). Велику роль відіграє тут і зв'язане з фіксацією води набрякання, коли вода, вбираючись колоїдом, частково з'єднується з поверхнею кристалічної решітки, частково входить між ланками її, частково ж іде на гідратацію увібраних катіонів.

Зв'язок між змінами набрякання, дисперсності й швидкості фільтрації в залежності від увібраних катіонів видно з табл. 5.

Таблиця 5

	Дисперсність Grade of Dispersity	Набрякання Swelling	Фільтрація Filtration	
Чорнозем природний Natural chernozem	—	—	100%	
Чорнозем насичений Ca Ca-chernozem	100%	100%	100%	104%
Чорнозем насичений Mg Mg-chernozem	132	226	45	78
Чорнозем насичений Na Na-chernozem	1358	5384	1,5	0
	За Брешковським		За Сушком	

<sup>4</sup> Ці явища, ці властивості колоїдних плівок можна використати в промисловості, поперше, для очищення пісків від шкідливих домішок сполук заліза (для скляної та керамічної промисловості), а також може й для збагачення деяких бідних суліїдних покладів марганцевих руд.

Звичайно, це неможливо для базейдних, з високою ізоелектричною точкою, з дуже низьким відношенням  $SiO_2 : R_2O_3$  красноземів («псевдопіщани» породи).



За Шавригінім, зміни швидкості фільтрації йдуть паралельно відомому ряду Гофмейстера<sup>5</sup>:

Глина . . . . .	Fe <sup>+++</sup>	Al <sup>+++</sup>	H <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Clay							
Фильтрация . . .	30	29	14	10	6	1	0,5 см <sup>3</sup>

Зміна властивостей колоїдів ґрунту залежить також і від характеру аніона. Так встановлюється такий ряд:



Тому зрозуміло, що солонець у полі погано фільтрує воду, яка стоїть на ньому місяцями, промочуючи його см. на 18, тим часом, як після гіпсування глибина промочування стає більша за 70 см. (Можейко). Коли введення в чорнозем іону Na замість Ca та Mg<sup>++</sup> зводить фільтрацію нанівець, то навпаки, вплив від введення Mg й Ca в солонець дуже великий (табл. 6).

Таблиця 6

Фільтраційна здатність. Filtration

	У природному стані Natural soil	Після обробки Soil treated with	
		MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Солонець каштановий . . . . . Solonetz from chestnut zone	100%	626%	1880%
Солонець чорноземний . . . . . Solonetz from chernozem zone	100%	1038%	1932%
			За Сушко

За Маттсоном 1 гр. природної глини (Шаркей) після насичення водою займає 1,85 см<sup>3</sup>, а та ж сама глина, насичена Na, — 7,2 см<sup>3</sup>.

Всмоктування води, за Джексоном, для Ca-глини було 53%, а для Na-глини — 125%. Це — наслідок збільшення гідратації часток глини, бо вбирання ксилолу залишилось для обох випадків однакове (11,1 та 11,4%).

За підрахунками Фагелера (8), розміри часточок глини сильно змінюються залежно від увібраних катіонів. При повній гігроскопічності товщина водяної оболонки, яка залежить від кількості фіксованої води, змінюється таким чином: 1000 : 500 : 320 ангстремів; а об'єми часток — в пропорції 2,13 : 1,24 : 1<sup>6</sup>. При повній водомісткості ця різниця зростає ще дужче: для водяної плівки має-

<sup>5</sup> Після праць Леба теорія рядків Гофмейстера підпала гострій критиці оскільки він нехтував різниці реакції розчинів так званих нейтральних солей (Рубінштейн, Д. Л. Физическая химия, 1940). Друга помилка, звичайна й для інших дослідників, — те, що не відрізняли впливу солі від впливу іонів — для ґрунтових колоїдів, поперед усього катіонів.

<sup>6</sup> Шаров заперечує проти такого розрахунку, бо гігроскопічна вода не впливає на набрякання.



мо співвідношення 4500 : 2250 : 1440 ангстремів, а для об'ємів часток — 6,7 : 1,88 : 1.

Різниця при набряканні Са-та Na-грунтів таким чином не повинна б перевищувати 3,5 рази (6,7 : 1,88), тим часом як в дійсності вона досягає багатьох десятків разів, особливо в явищах, пов'язаних з ліофільними (коагуляційними) структурами.

Це, очевидно, пояснюється тим, що в наслідок заміни Са + Mg на Na змінюється не лише вдача (гідрофільність) поверхні твердої фази, — колосально зростає й сама поверхня. Аджеж в Са-грунті маємо агрегати, кожен з яких діє як цілком самостійна одиниця, з своєю власною діючою поверхнею, під якою заховані «внутрішні» поверхні, що не беруть участі в поверхневих реакціях. За це говорять і дані Сидері та Келлі (13), який показав велике збільшення кількості обмінних катіонів після обробки глини на колоїдній млині, і досліди Волкова (див. далі).

Отже насичення ґрунту Na, спричиняючись до знищення агрегатів, приводить до розпорощення (розпилення, диспергації) ґрунту. Тому набрякання є сумарний ефект обох факторів — кількісного й якісного. Тому збільшується фіксація води й набрякання також і після механічного знищення агрегатів ґрунту. Після розтирання здатність ґрунту вбирати воду й набрякати сильно зростає. Так, за Волковим:

**Набрякання (збільшення об'єму)**  
Swelling of soil

	В природному стані	Розтерті (<0,25 мм)
	Natural	Powdered
Чорнозем . . . . . (Chernozem)	3,2%	8,3%
Лес . . . . . (Loess)	7,5%	12,6%

За Цуріновим розтирання з водою висококолоїдної бентонітової глини дало масу з тиксотропними властивостями, при чому об'єм її збільшився проти сухого ґрунту на 3900% (8).<sup>7</sup>

Велику роль у збільшенні дисперсності й пов'язаного з нею набрякання відіграють процеси оглеювання, коли під впливом анаеробних умов і розкиснення стають рухливі, сполуки заліза і складені ними оболонки відриваються від піщинок та пилинок, створюючи підвищену дисперсність. Тому й тут збільшується загальна поверхня, що здатна зв'язувати воду, а разом з тим зростає і набрякання й замикання пор ґрунту. В процесі оглеювання беруть участь як абіотичні, хімічні процеси, так само й біохімічні.

<sup>7</sup> Бентонітові глини—продукт гальміролізу, тому вони містять в собі значну кількість увібраного Na. За Шаровим (8), в грозненський бентонітовій глині з місткістю 127,7 м-екв. на Na припадає 99,0 м-екв—66%, а на Са—лише 8,4 м-екв, або 6,6%



За фактор розкиснення правлять рухливі органічні матеріали (рослинні рештки, гноївка, гній тощо). Ці процеси складають неодмінну частину «достигання» ґрунтових мас.

Висока дисперсність (70—100%) та набрякання (в 10—15 разів), характерні для бентонітів США, також свідчать про насиченість їх  $\text{Na}$  (11).

З другого ж боку ці ж самі фактори — зміни дисперсності й гідратованості ґрунтових мас відповідним чином впливають і на тискотропічність їх, збільшуючи, чи навпаки, зменшуючи її.<sup>8</sup>

Очевидно, комбінуючи механічну обробку (замішування, розтирання) з хімічною (засолонцювання  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). можна знайти для кожного ґрунту найефективніші й найдешевші шляхи до змін його фізичних властивостей.

Таким чином, ми бачимо, що встановлені досі уявлення про деякі важливі для техніки й сільського господарства фізичні властивості ґрунтів зовсім не мають абсолютного значення — такі властивості, як міцність ґрунту, його здатність всмоктувати воду (капілярні властивості) і фільтрувати її — мінлива річ; ми маємо в своїх руках засоби для того, щоб робити ґрунт чи пухким, чи зв'язним чи проникливим, чи непроникливим для води збільшувати чи зменшувати його набрякання та всмоктання ним води. Ми маємо змогу пересувати ґрунти з однієї групи до другої, протилежної, при чому глини під впливом  $\text{Ca}$ , а особливо  $\text{Fe}$  та  $\text{Al}$ , стають подібними до піщаних ґрунтів, а піски, під впливом  $\text{Na}$  набирають властивостей важких глин.

Ясно, яке величезне значення це має для низки галузей народного господарства: в меліоративному й гідротехнічному будівництві можна звести втраті води, практично кажучи, до нуля; в шляховій справі — створити одяг путі, який не розмиватиметься від дощів; в будівництві — дати земляні кирпичі повітряної сушки з механічними показниками, які дорівнюють цеглі; це придасться й при влаштуванні спортивних майданчиків, аеродромів тощо.

Наші дослідження разом з М. К. Крупським показали, що, користуючись з встановленого нами ефекту солонцювання, можна запобігти втратам з земляних сховищ (амбарів) не лише води, але й нафти й нафтопродуктів (керосин, лігроїн і навіть бензин).

Виявляється, що в ґрунтах маємо такі дорогоцінні «внутрішні ресурси», які дозволяють рішати низку технічних завдань, не вживаючи дефіцитних матеріалів (бетон), значно простіше і при тому й з далеко меншими витратами, ніж звичайно (10—69 коп. за кв. метр замість 10—15 карб. при бетонних покриттях).

Список ґрунтів, на яких можна затримувати воду, значно поширюється за рахунок навіппроникливих і проникливих ґрунтів. Разом з тим втрачають своє абсолютне значення ті норми інженерної геології, які виходять з дотеперішньої класифікації ґрунтів і порід за їхніми технічними якостями, бо ми не лише використовуємо те, що дає нам тут природа, але й маємо змогу відповідним

<sup>8</sup> Збільшення дисперсності й гідратованості спричиняється за відповідних умов до явищ пливунності («справжні пливуні» за Лебедевим (7)).



чином впливати на них, змінюючи їх в потрібний нам бік. До речі, народня практика давно вже використовує ці чудові «внутрішні ресурси» ґрунтів Україна, Середня Азія, Південна Америка).

Низка уявлень, до яких ми звикли в різних галузях життя, зараз переоцінюються — холодний вогонь, сухий лід, скло, яке не б'ється; сюди ж треба додати й пісок, непроникливий для води й глину, пухкішу, слабішу за пісок, і проникливішу, ніж він.

Інститут геології  
АН УРСР

### Література

- (1) Карта ґрунтів УРСР. Склала бригада С. С. Соболева за редакцією О. Н. Соколовського, 1935.
- (2) К. К. Гедройц. Праці за 1908—1932 рр.
- (3) А. Н. Соколовский і Е. С. Лукашевич. Успехи агрономии, 1925, № 1.
- (4) Н. В. Орловский. Улучшение солонцов Зап. Сибири, Омск, 1937.
- (5) Г. А. Маландин. Почвы Урала. Свердловск, 1934.
- (6) И. И. Зауербрей. Обзор современных германских работ. Научно-мелиоративный институт, 1927. Л.
- (7) Ф. П. Саваренский. Гидрогеология, 1934. М.-Новосиб.
- (8) Статті П. А. Ребіндера й В. С. Шарова в книзі «А. Н. Цуринов. Новое о глинах. Гостоптехиздат, 1940, М.-Л.»
- (9) С. М. Липатов. Проблема строения высокополимерных соединений. Всес. хим. общество им. Менделеева. Университет им. Зелинского, М. 1937.
- (10) Див. № 3.
- (11) Д. Т. Мишарев. Советская геология, 1940. 9.
- (12) А. Н. Соколовский. Новый метод борьбы с фильтрацией, 1941. Сельхозгиз, М.
- (13) А. Н. Соколовский. Курс почвоведения, М. 1934; 2 изд. 1941. Рукопис.

Акад. А. Н. СОКОЛОВСКИЙ

## О НЕОБХОДИМОСТИ ПЕРЕСМОТРА НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ И ГРУНТОВЕДЕНИЯ

### РЕЗЮМЕ

Основную роль при проектировании различных гидротехнических, дорожных и строительных сооружений играет знание механических (сопротивление, связность, прилипание и т. д.) и водных (капиллярные свойства, водопроницаемость) свойств почвы, рассматриваемых до сих пор как нечто абсолютное, неизменяемое.

Однако, при этом часто получают разительные расхождения между формулами, выведенными на основании данных механического (гранулометрического) состава почв, и действительностью, что понятно, так как поведение последних определяется не одними лишь количественными показателями, но и качеством почв, их коллоидальной части.



Необычайная чувствительность последней к различным физическим и химическим воздействиям дает возможность изменять свойства почв в желаемую сторону. Сюда относится прежде всего изменение состава поглощенных катионов.

Тяжелые, связные, непроницаемые почвы переходят в категорию полупроницаемых и проницаемых при насыщении их  $\text{Ca}^{++}$  и особенно —  $\text{Fe}^{+++}$  и  $\text{Al}^{+++}$ . Наоборот, легкие суглинки, глинистые пески, а также (при соответствующих добавках коллоидного материала) и пески проявляют свойства тяжелых почв после обработки их солями Na.

Это открывает большие перспективы как для облегчения обработки почв, уменьшения затрат горючего, так и в глинобитном строительстве (земляные блоки) и в борьбе за воду в орошаемом хозяйстве, при постройке оросительных каналов, водохранилищ, плотин, а также в дорожном деле, при устройстве спортивных и других площадок и т. д.

На основании этого автором создан совершенно новый метод борьбы с фильтрацией и придания прочности земляным материалам путем осолонцевания почвы, обеспечивающий как сохранение воды, так и огромную экономию на дефицитных материалах (бетон). Этот принцип оказался пригодным и для борьбы с потерями при хранении нефти и ее продуктов.

---

A. N. SOKOLOVSKY,  
Member of the Academy

## ON THE REVISION OF SOME FUNDAMENTAL CONCEPTIONS OF SOIL PHYSICS

### SUMMARY

Physical properties of soil are playing very important role in soil reclamation, irrigation, road and common building construction.

We mean here resistance of soil, its co-and adhesion, capillarity and permeability against the water, which all are considered usually as permanent. However, it is not true, because all these properties are depending not only on the texture of soil but yet more on the properties of its colloids.

It is well known that the composition of exchangeable cations is of a great influence on the total behaviour of soil.

The heavy, coherent, impermeable soils go into the category of semi-permeable and permeable ones after their saturation with Ca and yet more with Fe and Al. On the contrary, light loams, clayey sands, as well as sands (with corresponding additions of colloid material) show all properties of heavy soils after treatment with K,  $\text{NH}_4$  and Na salts.



This opens large possibilities both for the improvement of soil treatment and the lowering of the expenses, as in the use of earthy materials in building work, in preventing of water losses in irrigation, at the construction of irrigating canals, water tanks, dams and in road building.

Thereout the author sets up a quite new method of preventing of filtration by means of solonization (treating by NaCl solution) of the soil, securing as well the preservation of water, as a great economy in deficient materials (concrete).

The principle proves to be suitable for the ceasing from losses of oil and of its products, contained in the earthy reservoirs.

---



## ГІДРО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОЗЕР КАНДРИ-КУЛЬ І АСЛИ-КУЛЬ

### Озеро Кандри-Куль

Озеро Кандри-Куль розташоване в 8—10 кілометрах від станції Кандри Уфа-Бугульминської залізниці. Озеро витягнуте в довжину зі С на З на 6 км, ширина озера в найширшій частині 3,5 км; максимальна глибина 15 м. Дослідження проб грязі озера на місці провадила В. В. Бурксер, яка виїздила в складі комплексної експедиції (керівник О. І. Спасокукоцький) в серпні — вересні 1941 р<sup>1</sup>.

Під час об'їзду озера відбиралися зразки води на різних глибинах і водночас провадились спостереження температури води.

За даними проведених в 10 пунктах спостережень, при обмірюванні глибини забору зразків батометром від поверхні до 11 м, температура води мінялась від 20,8° на поверхні до 20,3° на глибині 11 м. Очевидно, в озері має місце значно виражений процес перемішування води, що мусить також відбитися в однорідності хімічного складу води.

Таблиця 1

	1			2			3			4		
	Озеро Асли-Буль ст. 4, глб. 2,5 м, t = 16°			Озеро Асли-Куль ст. 6 (середина озера), глб. 4 м, t = 16,5°			Озеро Асли-Куль ст. 8, глибина 0,9 м, t° = 17,5°			Озеро Асли-Куль (середина озера), глибина 1 м, t° = 17,5°		
	гр.	мг/екв.	М-в%	гр.	мг/екв.	М-в%	гр.	мг/екв.	М-в%	гр.	мг/екв.	М-в%
Na	0,7528	32,73	61,81	0,7484	32,54	61,44	0,7682	33,40	63,13	0,7535	32,76	62,00
Ca	0,0092	0,46	0,86	0,0093	0,46	0,86	0,0092	0,46	0,87	0,0092	0,46	0,87
M	0,2411	19,77	37,33	0,2437	19,97	37,70	0,2324	19,05	36,00	0,2394	19,62	37,13
Cl'	0,1636	4,60	8,68	0,1636	4,60	8,68	0,1636	4,60	8,60	0,1636	4,60	8,70
SO <sub>4</sub> '	1,3497	28,12	53,10	1,3505	28,13	53,10	1,3573	28,27	53,31	1,3449	28,00	53,00
HCO <sub>3</sub>	1,2346	20,24	38,22	1,2346	20,24	38,25	1,2346	20,24	38,25	1,2346	20,24	38,30
	3,7510			3,7501			3,7653			3,7452		
	8,6			8,6			8,6			8,6		
	M <sub>3,7</sub> SO <sub>4</sub> 53HCO <sub>3</sub> 38 Na 61 Mg 37			M <sub>3,7</sub> SO <sub>4</sub> 53 HCO <sub>3</sub> 38 Na 61 Mg 38			M SO <sub>4</sub> 53 HCO <sub>3</sub> 38 Na 63 Mg 3			M <sub>3,8</sub> SO <sub>4</sub> 53HCO <sub>3</sub> 38 Na 63 Mg 37		



Для хімічного складу було забрано шість зразків води в різних місцях і на різних глибинах.

Наслідки аналізу вод (табл. 3) показують, що вода має незначну лугуватість (РН—7,7), слабу мінералізацію 1,2 на літр і значну сталість складу солевої маси на різних ділянках озера. За характером солевої маси вода озера Кандри-Куль є хлоридно-гідрокарбонатною-магнієво-натрієвою.

Зразки грязей відбиралися на 48 станціях, розташованих по 7 профілях на площі західної половини озера.

У відібраних пробах на місці провадилися визначення питомої ваги вмісту сірководню шляхом безпосереднього титрування йодом, за П. А. Кашинським, наважки грязі, обробленої водою та соляною кислотою, і механічної засміченості промиванням грязі крізь сито з отворами в 0,25 мм. Результати досліджень грязей наведені в табл. 2 і 3.

В додатку I наведені дані аналізів донних відкладів, витягнених із верств, досягаючих певних глибин, зазначених у таблиці.

В таблиці 2 зведено дані фізико-хімічних досліджень мулів, які можуть бути віднесені до категорії лікувальних грязей.

Таблиця 2

Фізико-хімічна характеристика грязі

№№ станцій	Товщина досліджув. шару в см.	Питома вага	$H_2S_6$ в %	Часток > 0,25 мм в %	№№ станцій	Товщина досліджув. шару в см.	Питома вага	$H_2S_6$ в %	Часток > 0,25 мм в %
2	190	1,23	0,0367	0,30	26	105	1,12	0,0140	0,00
3	245	1,25	0,0140	0,03	27	110	1,22	0,0140	0,00
5	70	1,33	0,0112	0,10	28	115	1,26	0,0378	0,00
9	240	1,25	0,0243	0,00	29	150	1,24	0,0140	0,10
10	115	1,24	0,0308	0,00	30	110	1,22	0,0098	0,20
11	90	1,26	0,0140	0,00	31	110	1,30	0,0140	1,80
12	100	1,30	0,0140	0,00	33	80	1,20	0,0140	0,18
14	100	1,30	0,0098	0,00	34	170	1,28	0,0140	0,44
15	150	1,11	0,0082	0,18	35	300	1,20	0,0140	0,18
16	120	1,24	0,0140	0,00	36	110	1,20	0,0098	0,18
17	110	1,24	0,0168	0,00	37	80	1,22	0,0098	1,80
18	110	1,20	0,0098	0,00	38	80	1,20	0,0140	0,18
20	100	1,21	0,0182	0,00	39	100	1,22	0,0140	0,09
21	40	1,20	0,0196	0,00	40	100	1,20	0,0098	0,09
22	—	1,10	0,0154	0,00	44	110	1,34	0,0098	0,10
23	110	1,13	0,0126	0,00	45	120	1,22	0,0098	0,18
24	115	1,10	0,0198	0,00	46	115	1,20	0,0372	0,18
25	100	1,12	0,0098	0,05					

Зразки донних відкладів з станцій, близько розташованих до берегів, не є доброякісними грязями.

В глибших дільницях озера поклади грязі досягають 1,5 і більше метрів.



## Хімічні аналізи вод озер

№ проби	1		2		3		4		5		6	
	Західна частина озера. Поверхня озера Кандрі-Куль		Західна частина озера Глибина 2 м; там же		Західна частина озера Глибина 8 м; там же		Західна частина озера Глибина 11 м; там же		Озеро Кандрі-Куль Глибина 6 м		Озеро Кандрі-Куль Глибина 1,2 м	
Місце, де взято пробу	г/л	М-в %	г/л	М-в %	г/л	М-в %	г/л	М-в %	г/л	М-в %	г/л	М-в %
	В 1 літрі містить- оя в грамах											
К а т і о н и												
Натрію . . . . .	0,1160	5,04 28,52 0,1143	4,97 28,27 0,1120	4,87 27,82 0,1242	5,40 30,86 0,1168	5,08 28,90 0,1228	5,34 30,62					
Кальція . . . . .	0,0366	1,83 10,35 0,0361	1,81 10,28 0,0366	1,83 10,46 0,0360	1,80 10,28 0,0360	1,80 10,24 0,0360	1,80 10,32					
Магнію . . . . .	0,1312	10,80 61,13 0,1312	10,80 61,45 0,1312	10,80 61,72 0,1266	10,30 58,86 0,1307	10,70 60,86 0,1270	10,30 59,06					
А н і о н и												
Хлору . . . . .	0,0206	0,58 3,28 0,0206	0,58 3,29 0,0206	0,58 3,31 0,0206	0,58 3,31 0,0206	0,58 3,30 0,0206	0,58 3,32					
Сірчаної кислоти	0,5103	10,63 60,15 0,5061	10,54 59,96 0,5020	10,46 59,77 0,5020	10,46 59,77 0,5020	10,54 59,95 0,5020	10,40 52,63					
Вугільної кислоти	0,3940	6,46 36,57 0,3940	6,46 36,75 0,3940	6,46 36,92 0,3940	6,46 36,92 0,3940	6,46 36,75 0,3940	6,46 37,05					
Сума йонів PH	1,2087 7,7		1,2023 7,7		1,1964 7,7		1,2034 7,7		1,2043 7,7		1,2054 7,7	
Формула Курлова	M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>28</sub> Mg <sub>61</sub>		M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>28</sub> Mg <sub>61</sub>		M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>28</sub> Mg <sub>62</sub>		M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>31</sub> Mg <sub>59</sub>		M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>29</sub> Mg <sub>61</sub>		M <sub>1,2</sub> SO <sub>4</sub> 60 HCO <sub>3</sub> 37 Na <sub>31</sub> Mg <sub>59</sub>	



Всі донні відклади без винятку мають у собі сірководень в межах від 0,0056% до 0,0378%; засміченість частками більше 0,25 мм міняється в межах від 0 до 1,80%; питома вага міняється від 1,10 до 1,47.

В залежності від вмісту залізістих сполучень, в тому числі сірчаного заліза, міняється і фарба донних відкладів від жовтувато-сірої до темносірої і навіть чорної.

Для багатьох досліджених проб спостерігається значна пластичність, але не всі проби мулів можуть бути визнані придатними для лікувальних цілей.

На підставі забарвлення від сірого до чорного кольору, пластичності і вмісту сірководню не нижче 0,0098%, ми визнали грязі 35 станцій за придатні для експлуатації. Найбагатіші сірководнем і пластичні грязі зустрічаються в найглибших ділянках озера. В мілкіших ділянках грязі прикриті верствою піску.

Питома вага мулів, віднесених до категорії лікувальних грязей, міняється в межах 1,10 до 1,34, при пересічному значенні 1,23%. Вміст сірководню міняється в межах від 0,0098% до 0,0378%, при пересічному значенні 0,0159%. Засміченість міняється в межах від 0 до 1,8, при пересічному значенні 0,20%.

Проби для повного аналізу були відібрані в середній частині озера.

Наслідки хімічного аналізу наведені в табл. 4.

Грязі озера Кандри-Куль мало мінералізовані, але визначаються високим вмістом води, яка зв'язується мінеральними і органічними колоїдами.

Грязь містить у собі летючі основи, а також концентрує в собі йод в кількості, яка звичайно зустрічається в грязях приморських лиманів.

Фізичні якості грязі досліджувалися під керівництвом члена-кореспондента АН УРСР Н. Д. Моргуліса в лабораторії Ін-ту фізики.

Тепломісткість — 0,940;

питома електропровідність 0,0562 обр. омів;

теплопровідність  $0,00113 \frac{\text{кал}}{\text{см. сек. град.}}$  при температура-

турі 35—40°.

За своєю консистенцією, хімічними і фізичними якостями, грязь озера Кандри-Куль придатна для лікувальних цілей. Ми поставили досліди нагрівання грязі на водяній бані і застосування її у формі аплікації на руку.

Водночас проводилися спостереження над питомою вагою грязі, вмістом води й сірководню.

Грязь добре пристає до тіла і не сповзає при накладанні аплікації.

У процесі застосування як лікувальної процедури грязь міняється дуже незначно; зменшується в наслідок скиснення тільки вміст сірководню.



Склад в %	Озеро Кандри-Куль	Озеро Асли-Куль
Рідинна фаза		
Води . . . . .	88,891	72,0970
Розчинених солей . . . . .	0,1349	0,4525
В їх складі:		
Хлору . . . . . Cl'	0,0103	0,0234
Сірчаної кислоти . . . . . SO <sub>4</sub> "	0,0617	0,2496
Вугільної кислоти . . . . . HCO <sub>3</sub> '	0,0217	0,0386
Брому . . . . . Br'	0,00012	0,00015
Натрію . . . . . Na'	0,0135	0,1321
Кальцію . . . . . Ca"	0,0210	0,0076
Магнію . . . . . Mg"	0,0066	0,0011
Амінних основ у вигляді хлористоводневих солей . . . . .	0,0176	0,0206
Тверда фаза		
Кристалічний кістяк		
I. Силікатн. част. > 1 $\mu$ . . . . .	7,2200	16,5020
II.		
Соли кальцію і магнію		
Гіпс CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	0,7821	0,3420
Вуглекислий кальцій . . . . .	1,5075	8,2800
» магній . . . . .	0,4937	0,9832
Фосфат кальцію . . . . .	0,1800	0,1728
Сума солей кальцію і магнію . . . . .	2,9733	9,7780
Колоїди і тонкі глинисті частки		
Силікатні частки з діаметром менше мікрона . . . . .	0,7700	1,1145
Сірчате залізо . . . . .	0,0914	0,1125
Гідрат закису заліза . . . . .	0,1237	0,0337
Гідрат закису мангану . . . . .	0,0156	0,0316
Гідрат окису алюмінію . . . . .	0,0322	0,0514
Кремнезем . . . . .	0,0944	0,0984
С у м а . . . . .	100,3640	100,2922
В 100 гр. грязі міститься		
Сірководню . . . . .	0,0340	0,0425
Йоду . . . . .	0,000700	0,000260

Таблиця 5

Зміни в фізико-хімічних властивостях грязі в процесі її застосування:

Грязь озера Кандри-Куль	До нагріву	Після нагріву до 75%	Після аплікації
Питома вага . . . . .	1,21	1,21	1,21
Сірководню в % . . . . .	0,0425	0,0380	0,0338
Води в % . . . . .	81,6	81,6	81,4



Здобування грязі з озера можна організувати влітку за допомогою баржі з грязечерпалкою, а взимку за допомогою ополонок і спеціальних пристосувань, запропонованих ст. науковим співробітником АН УРСР А. І. Спасокукоцьким.

Транспортування грязі для використання в позакурортній обстановці влітку може провадитися в бочках, а взимку грязь може транспортуватися в замороженому вигляді без тари.

### Озеро Асли-Куль

Озеро Асли-Куль розташоване в 35 км від озера Кандри-Куль на південний захід. Озеро Асли-Куль має овальний обрис; найбільший діаметр його складає щось із 8 км. Найбільша глибина 4,1—4,2 м.

Зразки ропи й грязей були приставлені до лабораторії А. І. Спасокукоцьким. Вода цього озера значно більше мінералізована, ніж вода озера Кандри-Куль.

В різних ділянках озера солева маса відзначається стійкістю складу. Лугуватість її РН—8,6.

За хімічним складом солей вода озера є мінеральною сульфатною, гідрокарбонатною, натрієво-магнієвою.

Зразків грязі було досліджено сім. Вміст сірководню в них міняється від 0,01 до 0,04%; питома вага від 1,21 до 1,30 (табл. 6).

Таблиця 6

Аналізи донних покладів озера Асли-Куль

№ проби	Якість		Питома вага
	Сірководня в %	Часток більше 0,25 м	
1 . . . . .	0,0145	0,76	1,30
2 . . . . .	0,0154	0,13	1,23
3 . . . . .	0,0263	0,10	1,22
4 . . . . .	0,0370	0,08	1,22
5 . . . . .	0,0263	0,10	1,24
6 . . . . .	0,0375	0,08	1,21
7 . . . . .	0,0140	0,14	1,24
Середня . .	0,0244	0,20	1,23

Засміченість частками більше 0,25 мм. дуже мала (0,08—0,76). За консистенцією грязь пластична, масляниста; колір сіро-чорний.

Повному хімічному аналізу був підданий зразок грязі, взятий в середній частині озера (табл. 3).

Характерну особливість грязі озера Асли-Куль становить більша її мінералізованість, наявність в ній вищого вмісту карбонатів кальцію і магнію.



Грязь відзначається значною вологомiсткістю; має місце вміст летючих основ і йоду в кількостях, які звичайно зустрічаються в лиманних грязях.

Фізичні властивості грязі досліджувалися в лабораторії Інституту фізики АН УРСР.

Тепломісткість . . . . .	0,904
Питома електропровідність . . . . .	0,1203 обр. омів
Теплопровідність . . . . .	0,0021 кал.
	<u>см. сек. град.</u>

За фізичними якостями і хімічним складом, грязі озера Асли-Куль цілком придатні для лікувальних цілей.

В межах БАРСР відомий ряд соляних озер з покладами грязей, які населення застосовує для лікування: озеро Мулдак, Ішімбаївські соляні озера, озера в околицях м. Бірська й інші.

Дослідження покладів грязей цих водоймищ становить наше наступне завдання.

Чл.-корр. Е. С. БУРКСЕР и В. В. БУРКСЕР

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОЗЕР КАНДРЫ-КУЛЬ и АСЛЫ-КУЛЬ

### РЕЗЮМЕ

Озеро Кандры-Куль, расположенное в 8 км от станции Кандры, Уфа-Бугульминской железной дороги, отмечается малой минерализацией воды. Состав воды в различных участках озера и на различной глубине отличается большим постоянством.

Формула Курлова  $M_{1,2} \frac{SO_4 \ 60 \ HCO_3 \ 37}{Na \ 29 \ Mg \ 61}$  выражает средний состав воды озера.

Температура воды в 10 пунктах наблюдений от поверхности до глубины 11 м. изменялась в пределах 20,8° до 20,3° в конце августа 1941 г.

Исследования донных отложений проводились на 48-ми станциях по 7 профилям, но лишь на 35 станциях обнаружены грязи, годные для лечебных целей.

Удельный вес грязей изменился в пределах 1,10—1,34 и в среднем составлял 1,23.

Содержание сероводорода изменялось в пределах 0,0098—0,0378% и в среднем составляло 0,0159%.

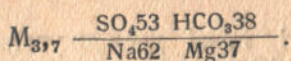
Засоренность частицами более 0,25 мм не превышала 1,8% и в среднем составляла 0,20%.

По своим химическим свойствам и химическому составу грязь озера Кандры-Куль вполне пригодна для лечебных целей, но ввиду малой минерализации желателно добавление к ней 2—5% поваренной соли по весу.

Озеро Аслы-Куль расположено в 35 км от озера Кандры-Куль на юго-запад.



Вода озера отличается более высокой минерализацией и значительным постоянством состава и отвечает формуле Курлова



Вода отличается небольшой щелочностью вследствие содержания соды.

Удельный вес грязей изменяется в пределах 1,21—1,30, содержание сероводорода в них 0,0140—0,0375%, засоренность частями более 0,25 мм — 0,08—0,76%.

Приведены полные анализы грязей озер Кандры-Куль и Аслы-Куль.

По физическим свойствам и химическому составу грязи озера Аслы-Куль также пригодны для лечебных целей.

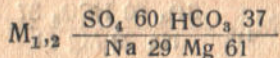
E. S. BURKSER and V. V. BURKSER

## THE HYDRO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE LAKES KANDRI-KUL AND ASLY-KUL

### S U M M A R Y

The lake Kandri-Kul, located in 8 km from the station Kandri of the Ufa-Bugulma railway, is characterized by poor mineralization of water. The water composition in the various lake regions and at different depth has a considerable constance.

The Kurlov's formula



gives the average composition of the lake water.

The water temperature in 10 observation points from the surface to the depth of 11 m has changed in limits from 20,8° to 20,3° in the end of August 1941.

The investigation of the bottom deposits was executed at 48 stations through 7 profiles, but only at 35 stations muds suitable for the medicinal purposes were found.

The specific weight of muds has changed in limits of 1,1—10,34; the average was 1,23.

The H<sub>2</sub>S content has changed in limits from 0,0098 to 0,0378 p. c.; the average was 0,0159 p. c.

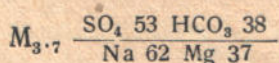
The contamination with particles more in diameter than 0,25 mm has not exceeded 1,8 p. c.; the average — 0,20 p. c.

According to his physical and chemical properties the mud of the lake Kandri-Kul is quite suitable for the medicinal purposes, but because of poor mineralization it is desired to add 2—5 p.c. per weight of the sodium chloride.

The lake Asly-Kul is located in 35 km from the lake Kandri-Kul on the South-West.



The water of this lake is characterized by greater mineralization and considerable constance of the composition, which corresponds to the Kunlov's formula



In consequence of soda content the water has a poor alkalinity. The specific weight of the muds was changed in limits 1,21—1,30; the  $H_2S$  content is 0,0140—0,375 p. c.; the cantamination with particles wore than 0,25 mm. is equal 0,08—0,76 p. c.

The detailed analysis of the muds of lakes Kandri-Kul and Asly-Kul are given.

According to the physical properties and chemical composition the mues of the lake Assli-Kul are also suitable for the medicinal purposes.



Ст. науковий співробітник О. І. СПАСОКУКОЦЬКИЙ

## ГІДРОЛОГІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОЗЕР КАНДРИ-КУЛЬ ТА АСЛИ-КУЛЬ З МЕТОЮ ВИЯВЛЕННЯ ЛІКУВАЛЬНИХ ГРЯЗЕЙ ТА ЇХ ВИПРОБУВАННЯ

1. Якщо всяка затрата праці і коштів завжди вимагає обґрунтування, то в умовах війни, в час максимального напруження сил народу, ця вимога набирає значення абсолютного імперативу. Звідси виникає питання: в якій мірі відповідає такій вимозі означена в заголовку робота?

Інститут геологічних наук керувався в даному випадку такими підставами:

Досвід останніх воєн показав, що при лікуванні наслідків багатьох поранень, переломів і інших травм вживання лікувальних грязей дає досить позитивні результати. Лікарі уфімських госпіталів стверджують, що у випадках, коли потрібно досягти розсисання пухлин, затвердінь, рубців, коли необхідно посилити життєздатність тканин, грязі незамінні; відсутність їх спонукає вдаватися до парафіну, але з малим успіхом.

На запит Інституту, чи не вважає Наркомат Охорони Здоров'я Башкирії дослідження лікувальних грязей за досить актуальне для того, щоб воно могло фігурувати в тематичному плані інституту на 1942 р.,—одержано цілком позитивну відповідь. Тепер Наркомздоров'я вживає практичних заходів щоб використати наслідки подібних розвідок, проведених Інститутом в минулому році.

2. Дослідження оз. Кандри-Куль було заплановано як робота рекогносцировочного характеру. Настановою була орієнтовна оцінка бальнеологічного значення озера, щоб, на випадок конкретних даних про позитивні наслідки, дати уфімським госпіталям можливість швидкої перевірки їх на досвіді.

Щодо оз. Асли-Куль, то було запроєктовано лише попереднє випробування його донних відкладів для їх порівняння з такими ж Кандри-Куля.

3. Місцезнаходження обох озір — міжріччя Дьоми та Іка; в цій області зустрічаються, крім озір, чимало западин та лощин з сирими луками, болотами і торф'яниками, які, за морфологічними ознаками, являють безперечно релікти колишніх озір. Озерний характер, властивий ще недавно області, знаходить підтвердження



в мові: назви багатьох осель та урочищ тут закінчуються на «куль» що означає озеро. Звідси очевидно, що Кандри-Куль і Асли-куль не поодинокі явища, а щільно пов'язані з природно-історичним розвитком великої території.

4. Обидва озера, як великі водоймища, є економічними одиницями озерного фонду Башкирії. Не зважаючи на це, їх народно-господарче значення до цього часу зовсім невелике і обмежується малоінтенсивним рибальством.

Не зважаючи на те, що в народі здавна приписують тваням цих озер цілющі властивості, вони як бальнеологічні об'єкти зовсім не вивчалися.

В 1928 р. гідрогеологічний загін Башкирської експедиції АН СРСР, провадячи дослідження Белебеївського кантону, приділив увагу цим озерам. В 1933 р. вони увійшли в систему режимних спостережень Башгидрометслужби; на них були засновані гідрологічні станції IV розряду. Наприкінці 30-х р. р. райони Белебеївський та Кандринський, які включають Кандри-Куль і Асли-Куль, стали предметом геологічного здійснення Башнафти і гідрогеологічного— Башгеоуправління; попутно були вивчені й улоговини цих озер. У 1939 р. на Кандри-Кулі працювала комплексна експедиція Саратовського Університету; матеріалів її не надруковано, вони невідомі.

З нечислених статей та заміток, присвячених цим озерам, ґрунтовнішою є опублікована у 1930 р. стаття ботаніка А. С. Лінда «Оз. Кандри-Куль і його околиць».

5. Основні морфометричні відомості щодо Кандри-Куля і Асли-Куля наведено у нижчевміщеній таблиці (запозиченій із звіту Баш. Експ. АН СРСР), до якої нами залучено для порівняння також дані Башгеоуправління про мінеральне оз. Мулдак Білорецького району Башкирії.

6. Основні геологічні і гідрогеологічні дані про улоговину оз. Кандри-Куль.

Таблиця основних морфометричних відомостей щодо озер Кандри-Куль, Асли-Куль та Мулдак

Назва озера	Висота над рівнем моря	Геогр. координати		Найбільша		Площа в км	Об'єм у мільйонах куб. м	Середня глибина	Найбільша глибина	Довжина берегової лінії	Розвиток берегової лінії
		північна широта	східна довгота	довжина в км	ширина в км						
Асли-Куль . .	213	54°12'	54°50'	7,92	4,8	23,60	89,5	3,3	7,0	20,25	1,19
Кандри-Куль.	172	± 54°30'	54°04'	8,10	3,5	15,60	112,7	5,0	15,5	17,56	1,27
Мулдак . . .	406	—	—	2,96	2,1	5,41	11,14	2,06	—	8,8	—

Примітка: За даними топоздймання, в масштабі 1/25000, довжина озера Кандри-Куль — 7 км.



Улоговина озера — з червонокольорових порід уфійської світи. Панівними породами є строкатокольорові глини і масивний рудувато-бурий піщаник. Підвищений водорозділ між південним берегом озера і річкою Усень у нижній половині складений породами уфійської товщі ( $P_{1-2}^{uf}$ ), у верхній — відкладами Казанського ярусу верхньої пермі, а саме: у високому і крутому схилі, яким водороздільне плато сходить до озера, над уфійськими червонокольоровими піщаниками і глинами виступають глини й піщаники спіроферового під'ярусу; на плато опуклі його частини створені відкладами конхіферового під'ярусу. Контакт порід Казанського ярусу  $P_2^{kaz}$  добре помітний по чергуванню червоно-бурого зафарблення з сірими і зеленувато-жовто-сірими кольорами порід. Помітних тектонічних порушень не виявлено. Залягання майже горизонтальне; згаданий легкий схил на північ вимагає інструментальної перевірки й уточнення.

Серед післятретичних відкладів заслуговують на увагу:

- 1) донні відклади — предмет спеціальних пошуків експедиції;
- 2) алювій озерної пойми і приозерних терас; останній представлений піщано-глинистими і частково гравелістими відкладами; потужність їх досягає у терасах 7 м.

7. Гідрологічна характеристика району в плані загального дослідження дана в працях Львовича і Козловського (1928 р.) та геолога Опалева А. Ф. За даними останнього, ґрунтові води південного узбережжя, з боку якого постачається озеро, можна коротко характеризувати таким чином: ці води пов'язані з двома горизонтами — піщаників спіроферового під'ярусу казанського ярусу та піщаників уфійської червонокольорової товщі. Крім того, є алювіальні води у відкладах приозерних терас.

Верхній горизонт — водоносні піщаники спіроферових піщаників — як бачиться, мало чи зовсім не причетні до постачання озера; джерела цього горизонту виходять значно більше на південь. Більшість джерел відкриває нижній горизонт, що виходить з тріщинуватих масивних піщаників уфійської світи. Джерела досить численні, але їхній дебіт зовсім незначний — порядку сотих і десятих часток літра на секунду. Температура від  $5^\circ$  до  $8^\circ$  С. Вода прозора, без зафарблення й присмаку. Наведені геологом Опалевим<sup>1</sup> дані хімічних аналізів визначають загальну мінералізацію вод цього горизонту від 414 до 672 мг/літр, спільну жорсткість від 12 до 24 нім. градусів. Вода складного хімічного складу. Наявність гідрокарбонату, на думку цього дослідника, обумовлена розчиненням вапняного цементу піщаників, а сульфату — розчиненням включень гіпсу. Значна друга лужність. Якість води задовільна.

Алювіальні води містяться в сучасних голоценових відкладах приозерних терас. Їхня мінералізація досягає 338 мг/л, жорсткість не перевищує  $20^\circ$ .

Спеціальні розшуки з метою з'ясування гідрогеологічного комплексу озерної котловини і режиму озера не провадилися. Коротко-

<sup>1</sup> Отчет инж. Опалева и Кривошеина о гидрогеологических исследованиях в Белебеевском, Кандринском, Еремеевском и Туймазинском районах в 1940 г.



термінові рекогносцировочні спостереження дозволили автору встановити лише окремі факти, не позбавлені інтересу.

Північне, степове озерне узбережжя не має виходів ґрунтових вод. Ці води виходять на південному, гористому березі, де вони пов'язані з схилом підвищеного водороздільного плато та з озерними терасами.

Якщо йти берегом уздовж підніжжя схилу, то спостерігаємо по багатьох місцях виходи ґрунтових вод з оголених чи прикритих делювієм тріщинуватих червонобурих піщаників уфійської світи. Ці води не пов'язані з певним пластом або пачкою пластів і зустрічаються в залежності від розміщення лінзовидних водоупорних прошарків у товщі піщаників на різних відмітках схилу, частіше у його нижній частині. Є два типи цих виходів: у вигляді концентрованих струмків та у вигляді височування з підгір'я схилу, іноді на протязі десятків і більше метрів (сльозяні джерела, або, по місцевому, «плакуни»). Потрапляючи на низинну смугу піщано-глинистого пляжу, який поступово зливається з водняним дзеркалом озера, ці води створюють місцеві заболювання. Для режиму озера має значення та обставина, що розмиваюча здібність цих вод того і другого типу вкрай мала; про це свідчить морфологія поверхні берегової кайми, на які ґрунтові води, що виклиніюються з корінного берега, вироблюють на шляху до озера лише дрібні рівчаки. У даному випадку мають значення — слабкість вод, незначний схил і водопоглинувальні властивості пляжу.

Трохи значніша — розмиваюча робота поверхняних вод, що біжать до озера під час дощів та паводків крутосхилими тальвегами ярів, які у великій кількості бороздять схил. Але і щодо них треба відмітити, що енергія цих вод, значна в межах схилу, амортизується широкою низинною береговою каймою.

Найбільша артерія поверхняних вод на південному березі — струмок Казган, що бере початок з болота Чирик-Куль на плато. Довжина русла цього струмка ледве близько кілометра; дебіт незначний.

Для озера Кандри дуже характерно, що воно не має (струмки і джерельця не враховуємо) жодного притоку у вигляді хоч би малої річки.

Зіставляючи сказане з тим, про що свідчить сильно розчленений ерозією рельєф водороздільного схилу з одного боку та існування ще років 50—60 тому стоку вод озера в р. Великий Нугуш, доводиться зробити висновок, що у недалекому минулому режим озера Кандри був істотно інший і визначався відносним багатством води. Причинами, що змінили стан водоймища, може бути загальна зміна клімату та діяльність людини. За однотайним свідченням старожилів, схил озерної котловини ще за їхньої пам'яті або за пам'яті їхніх батьків були вкриті густим лісом (шубою лісу). Нині замість лісових масивів ми бачимо де-не-де невеликі березові гаї. В оголенні схилів місцеві жителі вбачають причину падіння дебіту джерел, що живлять озеро.

Про режим озера існують деякі дані на Кандрикульській гідрологічній станції IV розряду (аналогічні дані можна знайти на Асликульській гідрологічній станції).



За даними безперервних спостережень з 1-го січня 1934 р., максимальний режим спостерігався в 1934 р., з 29 квітня до 8 липня, і досягав 78 см над нулем графіка. Мінімальний рівень мав місце з 27 жовтня до 5-го листопада 1940 р., коли дзеркало води лежало на 106 см нижче нуля.

Озеро ніколи не пересихало і не промерзало; промерзає берегова смуга шириною до 80 м. Донного льоду не спостерігається. Перед льодоставом задовго з'являються забереги, які часто ламаються хвилею при сильному вітрі. Очищення озера від льоду відбувається в середньому протягом 7—8 день. Рівні води льодоставом не понижуються.

Низовинні береги, складені з піску й гальки, не розмиваються, і заливаються лише в роки виключно високих вод. Літніх паводків не спостерігається. Мають місце сильні прибойні явища.

Місцеві старожили показують, що рівень води в озері має багаторічну амплітуду коливання; найнижче стояння спостерігалось у 1921 р. Підвищення почалося з 1926 р.

Дані спостережень з 1934 р. свідчать про пониження води в озері.

7. Геоморфологія котловини озера Кандри. Озеро оточує полого-горбчастий степ; з південного боку, де щільно присунуте до нього підвищене водороздільне плато, степ переходить у лісостеп. Абсолютні відмітки плато 240—270 м. Над рівнем озера воно підноситься на 70—100 м., уриваючись до озера крутим схилом, розрізаним короткими балками та ярами. Спостерігання рельєфу викликає думку, що велика кількість матеріалу, знесеного в котловину ерозією, повинна була наповнити досі ванну озера, але цього не відбулося, і треба вважати, що колись озеро входило в значно більшу систему вод, яка мала досить енергії, щоб вносити частину матеріалу поза межі котловини.

Деталі рельєфу нижньої частини схилу щільно пов'язані з його літологією. Бурорудасті піщаники уфійської товщі мають явну тенденцію створювати могутні стіноподібні кручі. Ці виходи зяючими тріщинами розчленені на великі брили. Всупереч ніби-то монолітності та міцності червонобурі піщаники виявляються малостійкою проти вивітрювання породою. Діяння дощів і вітрів різноманітно моделює її оголені поверхні, створюючи зразки сотового вивітрювання, примхливі інкрустації, стовпи, ніші та нависи; нависи спричиняються до руйнації скель, що звичайно скупчуються коло підніжків кам'янистих стін.

Характерні для схилу короткі яри та балки утворюють місцями широкі з рівними, майже горизонтальними днищами устя; це — колишні затоки озера. Найбільша з них стала платформою для села Кандри-Тимеєєво. В цьому місці, що приблизно збігається з короткою віссю озерної водойми, ерозія майже перерізала водороздільне плато; зберігся лише вузький, понижений перешийок.

Поверхня плато модельована ерозією, яка відпрепарувала невисокі масиви: підвищення Тюмей-Тау над с. Кандри-Кулеве, гора Гулбиха, сопка Казган і ін. Різноманітно обрисовані пониження між випнутими масивами мають подекуди форму замкнених або



напівзамкнених котловин. В одній із них, на схід від Кандри-Тимкеївської «затоки», лежить усохле озеро Чирик-Куль. Це озеро — болото у формі кола з діаметром метрів на 300; води його біжать у каньоновидний яр, який виходить на платформу села, а звідти в озеро.

Таке двохповерхове розміщення озер характерне для району і обумовлене наявністю двох денудаційних рівнів: нижній, втворений в породах уфійської товщі; до нього приурочені котловини нижніх озер типу Кандри і Асли-Куль; верхній рівень, зв'язаний з відкладами казанського яруса, що вибудовують підвищені водороздільчі ділянки, на яких розташовані верхні озера.

Досить добре виражені приозерні тераси, які безперервно тягнуться вздовж південного берега. Починаючи з урізу води берег охоплений широким піщано-глинистим поясом — низовинною смугою з перевищенням рівня води від 0 до декількох сантиметрів. Це не що інше, як середнє продовження днища водойми (його літоралі), що вийшла на поверхню в наслідок усихання озера. Ця смуга і інші періодично затоплюються. Пойменна, у власному смислі слова, тераса виражена на Кандри-Кулі досить слабо; вона відмежована від описаної «засухи» невеликим, близько 0,5 м заввишки, уступчиком і має завширшки 2—3 десяткі метрів. Гарно розвинена й оформлена на південному березі перша надпойменна тераса; вона перевищує рівень озера примірно на 5 м і уривається до пойми крутим уступом. Ця тераса складена з озерного алювію, переважно піщаних суглинків, глинистих пісків з прошарками гравію та рідкої гальки.

Водороздільний простір між північним берегом озера й річкою Нугуш побудований з червонокольорових порід уфійської товщі і являє типовий горбастий степ; в прилеглий до озера частині його рельєф складений із невисоких, м'яко окреслених підвищень з широкими розпливчатыми основами та неглибоких, невиразно оконтурених понижень. Дуже добре розвинена широка піщано-глиниста бережна смуга. З деталей рельєфу заслуговують на згадку такі: сухе річище протоки Кіндик, що ріже поперек весь водорозділ і сполучає озера з долиною річки Нугуш. Збереглися рештки млина, який, за свідченнями жителів, працював ще років 50—60 тому на воді озера Кандри. Отже факт існування у нещодавній час стоку з озера — безперечний. Озеро Кандри належить до басейну річок Нугуш (4), Усень (3), ЛК (2), Кама (1), Волга. Друга велика деталь — підвищення Нура-Тау, у вигляді гряди, простягнене з північ-північ-заходу на південь-схід-схід. Втинаючися в озеро, гряда створює скелястий мис — найбільше оголення червонокольорових порід уфійської товщі. Третя деталь — невеликий острів Утрау, що міститься на озері метрів 700 на схід від миса Нура-Тау. В крутих урвищах його берегів відгадуємо вже здалека ті ж породи, які складають Нура-Тау. Цей острів — типова рештка від розмиву, який сформував озерну ванну. Прогресивне усихання озера зарані визначає з'єднання цього острівка з північним берегом у недалекому майбутньому.

З заходу до озера щільно підходить низовинна заболочена



долина, яка ще на пам'яті нинішніх жителів була частково залита його водами. Природне продовження східної літоралі озера становить ідеально-рівна низовина, яка свідчить про колишнє поширення вод озера на 2 км далі на схід.

8. Походження улоговини озера Кандри-Куль. Пануюча думка про карстове походження озера нічим не обґрунтована і малоймовірна. Існуючі серед місцевого населення легенди про провал, який породив озеро, не заслуговують довіря. В цих легендах, що стосуються і до оз. Кандри-Куля і до оз. Асли-Куля, треба вбачати стремління населення поетизувати життя навколишньої природи.

Питання про походження озерних улоговин — одно з основних в лімнології. Вона в даному випадку не остаточно з'ясоване. Автор додержується думки, що улоговина озера створена ерозією в епоху, коли поверхні води у районі озера мали значно більше поширення й міць. Можливо, що при цьому відіграв певну роль, поруч із механічною ерозією, процес вилуговування розчинних солей з верхніх верств корінних порід уфімської світи.

9. Результати спеціальних розвідувань Інституту геологічних наук на озері Кандри-Куль. Спеціальне завдання виявлення й попереднього опробування мулових відкладів озера Кандри-Куль було вирішене через такі операції:

1) дослідження рельєфу дна озера проміром глибини в ряді створів;

2) дослідження води озера відбором проб води з різних місць і різних глибин;

3) вимірювання температур води в різних місцях і на різних глибинах;

4) дослідження ґрунтів дна: мулів і найближчих порід, що підіслані під ними; одержання розрізів дна буренням та взяття проб порід;

5) геодезичне визначення на озері точок (станцій), в яких провадилось операції;

6) хімічні й фізичні випробування проб води і ґрунту. На основі одержаних лабораторних даних характеризування води й мулу озера;

7) попереднє підрахування запасів лікувального мулу;

8) попередня оцінка умов експлуатації озера з бальнеологічною метою.

Операції дослідження озера проведено в 48 точках (станціях) на його поверхні, розташованих на шести поперечних і одному поздовжньому створах у західній половині озера.

Результати дослідження по 1 пункту приблизні, але достатні на даному етапі вивчення водоймища.

Розгляд поперечного створу на всю ширину озера показує таке:

а) Профіль дна змінюється від берега до берега досить закономірно й плавно.

б) Область найбільших глибин значно просунута до південного



берега за рахунок меншої ширини коло цього берега зон середніх і малих глибин. Таким чином, поперечний профіль озерної ванни явно асиметричний, що цілком погоджується з загальною асиметрією цілої озерної котловини (її підводної та надводної частин). Така будова може правити за аргумент ерозійного походження котловини.

в) Область мілководдя (літораль) біля південного берега має завширшки 115 (між рівнем води і станц. XIII), а біля північного берега — 375 м. Глибина — від 0 до 1,25 м. Область середньої глибини має ширину біля південного берега 390 м., біля північного берега — 990 м. Глибина — від 1,25 м до 9,50 м. Область найбільших глибин має завширшки 1675 м (в межах станцій XV—XXV); глибина — від 9,5 до 10,2 м.

Розподіл глибин на довгій осі озера залишається покищо нез'ясованим. При обчисленні запасів умовно прийнято, що найбільші глибини починаються за 2 км від західного та за 2 км від східного кінців озера.

По пункту 2-му маємо той результат лабораторних досліджень води озера, що якість її в різних пунктах і на різних глибинах майже однакова. Вода прісна. Її хімічна характеристика наведена у доповіді Є. С. Бурксеря.

По пункту 3-му результати не можна вважати достатніми для визначення температурного режиму озера. Тим часом як температури, вимірювані в один і той самий день, у кінці серпня та на початку вересня, виявляються, незалежно від глибини, зовсім близькими (розходження в межах 1°), — за даними вимірювань взимку (18. III-1930) температура для різних точок коливалася в межах від 0,6 під льодом до 3,8° на глибині 14,85 м. Для повної характеристики необхідний цикл річних вимірювань.

По пункту 4-му результати орієнтовні в наслідок умов техніки свердління та брання проб. Вони прийняті як деякі середні величини для шару мулу на кожній станції. Розріз донних відкладів в області середніх глибин такий:

1. намул сірий та чорно-сірий, іноді з темнозеленим відтінком (у вогкому стані), з запахом сірководню. Товщина від 0,70 до 2,30 м: звичайно від і до 1,5 м;

2. глина рудо-бура, дуже пластична, ніжна, іноді з запахом сірководню. Товщина від 0,25 до 1,60 м;

3. глина ясна, зеленкувато-сіра. Товщина від 0 до 2,15 м.;

4. пісок.

За технічними умовами роботи досліджені тільки перші метри товщі донних відкладів; загальна товщина їх залишилась нез'ясованою. В області найбільших глибин проби діставали жолонкою, яка грузла в намул на всю його глибину. Можливо, що тут товщина шару намулу подекуди перевищує 1,5 м. Більш точні відомості можна одержати при детальних дослідженнях, з застосуванням спеціальної апаратури (мулобура), більшої кількості розрізів на більш значну глибину. Для попередньої оцінки родовища одержані результати достатні. Опробування донних відкладів встановило такі закономірності:

В оцінці донного мулу слід розрізняти:



а) Прибережну мілководну область (літораль) — кайму різної ширини з глибинами від 0 до 1,25 м. (умовно). В цій смузі переважно поширений піщаний ґрунт з досить виразними хвилепробійними знаками. Мул у цій зоні дуже засмічений піском та органічними рештками.

б) Область середніх глибин і найбільшого схилу дна. Глибини умовно приймаємо від 1,25 до 9,50 м. При амплітуді глибин у 8,25 м зона ця неоднорідна: верхня половина являє собою перехід до літоралі; у цій частині мул відчутно засмічений піщаними частками розміром більше 0,25 мм. Практично між цією зоною та літораллю не рекомендується робити різницю. Нижня половина становить перехід до глибинної області і вже може враховуватись при експлуатаційних розрахунках.

в) Область найбільших глибин, від 8,50 і глибше. Мул цієї області відрізняється максимальною чистотою, постійністю гранулометричного складу і питомої ваги, високою пластичністю.

Щодо наявності сірководню не встановлено закономірності в залежності від вищезазначених зон.

Складений нами на п'ятому створі графік наявності  $H_2S$  на різних глибинах від дзеркала води безперечно свідчить, що в пробах, взятих на різних глибинах від одного берега до другого, ніякої залежності кількості  $H_2S$  від глибини в пункті опробування не існує.

Потужність шару мулу, за виключенням літоралі, де вона найменша, повинна бути оцінена, за даними свердління, від 1 до 1,5 метра; в глибинній зоні вона може статися і більш значною, оскільки тут не пощастило дійти при випробуванні до верстви, що підстилає мул.

По пункту 5-му були одержані потрібні результати, тобто місцеположення всіх станцій на озері було геодезично визначене методом одночасних засічок двома інструментами з двох кінців базиса, встановленого на березі.

Результати по пункту 6-му висвітлені в доповіді члена-кореспондента проф. Бурксера. Наслідки ці визнано задовільними, оскільки хімічні та фізичні властивості ґрязей обох озер виявилися відповідними стандарту сірководневих лікувальних мулів.

Орієнтовний підрахунок запасів лікувального мулу у Кандри-Кулі (пункт 7) зроблено на основі слідуєчих вихідних положень: за площу, придатну для експлуатації, прийнято всю область найбільших глибин. Конфігурація цієї частини дна прийнята за еліпс, довга піввісь якого = 1,5 км. корошка = 0,85 км. Товщину шару донного мулу взято дорівнюючою 1 метру. Об'єм мулу =  $3,14 \cdot 1,5 \cdot 0,85 \cdot 0,001 = 0,004$  куб. км. =  $4 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>.

При питомій вазі 1,2, запас мулу буде

$$4 \cdot 10^6 \cdot 1,2 = 5000000 \text{ тонн.}$$

Одержана кількість ґрязей, безперечно, зменшена, але і вона повністю забезпечує потреби експлуатації за всілякого її масштабу.

Дослідження на озері Асли-Куль, згідно з планом, були проведені за скороченою програмою і звелися до випробування мулів по довгій вісі озера.



Порівнюючи озера Асли-Куль і Кандри-Куль, констатуємо дуже велику схожість між ними:

У наведеній вище таблиці співставлено основні морфометричні елементи обох озер. Істотна відміна полягає в меншому обсязі водної маси Асли-Куля, при більшій площі, завдяки значно меншій, ніж у Кандри-Куля, глибині його.

Геологічні умови обох озер в основному подібні. Улоговина Асли-Куля побудована тими ж червонокольоровими породами уфійської свити та відкладами казанського ярусу. Знаменна схожість у макрорельєфі обох озерних улоговин: в обох випадках південний берег високий і гористий, північний — понижений і горбастий. І тут, і там рельєф північного степового узбережжя різноманітється поодинокими височинами, складеними червонокольоровими уфійськими породами. В Асликульській, як і в Кандрикульській улоговині однаково велику роль відіграють масивні рудувато-бурі піщаники, які складають на південному березі могутні, стіноподібні кручі. Обидва озера живляться джерелами, що виходять на їхніх південних берегах із згаданих масивних піщаників, але джерела Асликульські численніші й багатіші водою. Обидва водоймища переживають період усихання. Перевага випарувань над притоком вогкості приводить до прогресивного пониження рівня і зменшення водного дзеркала. В результаті ще за пам'яті старожилів ці озера перетворились у безсточні западини. Тим часом як озеро Кандри-Куль з'єдналося протокою Кіндик з річкою Нугушем, правим притоком Іка Асли-Куль віддавало свої води річці Асли-Удряк, лівій притоці Дьоми.

Істотна відміна між цими озерами полягає в тому, що вода Асли-Куля значно більш мінералізована, ніж вода Кандри-Куля.

Наші дослідження по довгій вісі Асли-Куля на протязі 8 км було проведено спрощено. Положення станцій числом 10 визначалось бусоллю засічками з човнів. Проби мулу брали жолонкою, яка, при вільному падінні, поринала в мул силою своєї ваги. Проміри глибини показали повну закономірність в їх послідовній по вісі зміні:

Пункти вимірів глибини	Берег	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Берег
	0	1,5	2,5	3,3	3,5	3,7	4,1	4,0	3,9	2,9	2,3	1,9	1,0	0

Звідси видно, що проміри не виявили на дні Асли-Куля ні западини, ні випинань. Лінія створу пройшла, очевидно, повз області найбільших глибин, яка, коли виходити з асиметрії поперечного профілю улоговини, трохи зсунута, як і у Кандри-Кулі, в бік крутого південного берега.

Лабораторні досліді проб донного мулу Асли-Куля показая трохи сильнішу мінералізацію його в порівнянні з мулом Кандри-Куля (дані наведені в доповіді проф. Бурксеря). Значить, мул Асли-



Куля, при однакових інших даних, треба розцінювати у бальнеологічному відношенні дещо вище, ніж мул Кандри-Куля.

Оцінка умов експлуатації обох озер дає першість Кандри-Кулю. Головна перевага його — близькість залізничної станції.

Нині підготовляється спроба вживання мулів Кандри-Куля у практиці одного з воєнних госпіталів в Уфі. Грязелікарня при госпіталі організується. Кошти на добування мулу відпущені. Проект експлуатації відкладів озерного мулу в зимових умовах складений О. І. Спасокукоцьким<sup>2</sup>. В основу його покладено новий метод, що його до цього часу ніде не застосовували, а саме: проектується здобутий з дна мул заморозити і в вигляді брикетів доставляти без тари на місце призначення, в даному разі в м. Уфу.

Інститут геології  
АН УРСР

А. И. СПАСОКУКОЦКИЙ

## ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЗЕР КАНДРЫ-КУЛЬ И АСЛЫ-КУЛЬ С БАЛЬНЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕЛЬЮ

### РЕЗЮМЕ

Исследование с бальнеологической целью озер Кандры-Куль и Аслы-Куль было одной из первых работ, проведенных Институтом геологических наук АН УССР в Башкирии в 1941 г. Работа проведена по нуждам военного времени, именно — необходимостью организовать грязелечение в уфимских госпиталях.

Работа имела рекогносцировочный характер с установкой скорейшего выявления лечебных свойств илов названных озер и незамедлительного их использования.

Озера Кандры и Аслы являются крупными единицами озерного фонда Башкирии, но их народнохозяйственное значение остается до сих пор незначительным.

Исследованность озер и литературные сведения о них крайне недостаточны. В 1928 г. Башкирская экспедиция АН СССР при гидрогеологическом исследовании Белебеевского района попутно уделила внимание и этим озерам. В 1930 г. появилась статья ботаника Линда «Озеро Кандры-Куль и его окрестности». В 1933 г. Башгидрометслужбой на обоих озерах были основаны гидрогеологические станции IV разряда. В 1936 году в Справочнике «Урал и Южное Приуралье», т. I, дана по озерам Кандры и Аслы сводка основных сведений. В последние годы районы Белебеевский и Кандринский были охвачены геологической и гидрогеологической съемкой Башнефти и Башгеоуправления.

Указанные материалы были использованы экспедицией Ин-та

<sup>2</sup> Доповідь на тему статті зроблена на сесії Академії Наук УРСР в січні місяці б. р.; тоді ж написана і стаття; в сучасний момент проект добування і приставки в м. Уфу лікувального мулу вже здійснений Мул приставляється до грязелікарні при госпіталі.



геолог. наук АН УССР в 1941 г., результаты каковой излагаются в настоящей статье.

Приводим основные морфологические данные по озерам Кандры и Аслы, прибавив к ним для сравнения данные по минеральному озеру Мулдак<sup>1</sup>, Белорецкого района.

### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ГЕОЛОГИИ И ГИДРОГЕОЛОГИИ ОЗ. КАНДРЫ

Котловина озера выработана в красноцветных породах уфимской свиты. Господствующие породы — пестроцветные глины и массивный коричнево-бурый песчаник. Возвышенный водораздел между южным берегом и рекой Усень в нижней части построен породами уфимской толщи ( $P_{1-2}^{uf}$ ), в верхней — отложениями казанского яруса ( $P_2^{kaz}$ ). В высоком и крутом склоне водораздельного плато к озеру под уфимскими красноцветными песчаниками и глинами выступают глины и песчаники спиروفорого подъяруса. Тектонически район спокоен. Залегание пород почти горизонтальное.

Из послетретичных отложений заслуживают внимания донные отложения озера и аллювий озерной поймы и приозерных террас; последние сложены песчано-глинистыми отложениями мощностью от 4 до 7 метров.

Таблица морфометрических данных по озерам Аслы-Куль, Кандры-Куль и Мулдак

Название озер	Высота над ур. моря	Геогр. координаты		Наибольшая		Площадь в км <sup>2</sup>	Объем в милл. куб. м	Средняя глубина	Наибольшая глубина	Длина береговой линии	Развитие береговой линии
		северная широта	восточная долгота	длина в километрах	ширина в километрах						
Аслы-Куль . . .	213	54°12'	54°50'	7,92	4,8	23,60	89,5	3,3	7,0	20,25	1,19
Кандры-Куль . .	172	54°30'	54°04'	8,10	3,5	15,60	112,7	5,0	15,6	17,56	1,27
Мулдак . . . . .	406	—	—	2,96	2,1	5,41	11,14	2,06	—	8,8	—

Примечание. По данным топосъемки в масштабе 1/25000 длина озера Кандры 7 км.

Грунтовые воды в районе озера приурочены к двум горизонтам: к песчаникам спиروفорого подъяруса казанского яруса и к массивным трещиноватым песчаникам уфимской свиты. Кроме того, имеются аллювиальные воды в приозерных террасах, используемые при производстве колодцев местным населением.

Произведенные автором рекогносцировочные исследования устанавливают ряд фактов, имеющих отношение к режиму озера.

<sup>1</sup> Исследовано гидрогеологически Башгеоуправлением. Отчет геолога Нумеровского.



Северное степное побережье лишено выходов грунтовых вод. Повидимому, нет таковых и в подводной части котловины; по крайней мере, автору не привелось наблюдать никаких признаков, вроде пузырьков воздуха, позволяющих предположить существование подводных грифонов, местных помутнений воды, понижений ее температуры и пр.

Выходы источников имеются в большом числе на южном берегу. Источники выходят из нижней части склона водораздельного плато из массивных песчаников уфимской свиты. Температура воды 5°—6°C; дебит порядка десятых и сотых долей литра в секунду. Наблюдается два типа выходов: струйные выходы и высачивание вод, слезающиеся источники, или, по местному, «плакуны».

Выходы грунтовых вод производят вдоль подножия склона и на низменной песчано-глинистой береговой кайме местные заболачивания. Размывающая деятельность выходящих на поверхность грунтовых вод очень слаба. Значительнее энергия поверхностных вод, сбегаящих к озеру во время дождей и паводков по крутым тальвегам многочисленных оврагов склона; но упомянутая береговая кайма амортизирует энергию этих вод. Морфология поверхности каймы свидетельствует о слабом размыве и замедленном сносе в озеро терригенного материала. С другой стороны, геоморфология озерной котловины говорит о том, что в прошлом эти процессы протекали в крупном масштабе. На такое изменение режима указывает другой капитальный факт — прекращение стока вод из озера, который еще на памяти старожиллов осуществлялся через посредство протоки Киндык, соединявшей озеро с рекой Б.-Нугушем.

Озеро Кандры не имеет ни одного притока в виде хотя бы небольшой речки; разве с большой натяжкой можно посчитать за таковой ручей Казган, берущий начало на плато из озера-болота Чирик-Куль.

Некоторые данные о режиме озера имеются в материалах Кандрыкульской гидрогеологической станции. По данным наблюдений с 1934 г. максимальный уровень 78 см над нулем графика имел место в 1934 г. с 29 апреля по 8 июля. Минимальный уровень — 106 см ниже нуля графика — наблюдался с 27 октября по 5 ноября 1940 года.

Озеро не промерзает; промерзает лишь мелководная береговая полоса шириной до 80 м. Донный лед не образуется. Ледостав за долго предваряется заберегами, которые часто ломаются волнением при сильных ветрах. Уровни ледоставом не искажаются. Очищение озера ото льда происходит в среднем за 7—8 дней.

Летних паводков не наблюдается. Низменная береговая кайма заливается лишь в годы очень высоких уровней воды в озере.

По показаниям старожиллов, уровень воды в озере имеет многолетнюю амплитуду колебания; наинизшее стояние уровня наблюдалось в 1921 г.; повышение началось с 1926 года.

По данным непрерывных наблюдений станции с 1934 г. уровень воды в озере понижается.



Котловина озера асимметрична. Северное побережье сравнительно полого и представляет холмистую степь. Южный берег горист; в его строении главное участие принимает возвышенное водораздельное плато, которое высоким и крутым склоном обрывается к южному берегу.

На северном побережье невысокие, мягко очерченные холмы отступают от берега, будучи отделены от него широкой пойменной песчано-глинистой полосой; последняя нечувствительно сливается с зеркалом озера и продолжается под водой на протяжении до 300 м и более, образуя литторальную зону озера.

Из деталей рельефа северного побережья заслуживают внимания следующие: бывшая артерия стока, сухое русло Киндык, имеющее вид природного канала. По этой протоке избыток вод озера поступал в р. Б. Нугуш. Таким образом, существовала система: Кандры-Куль — Б. Нугуш — Ик — Кама — Волга. В северо-западном углу котловины выделяется возвышенность Нура-Тау, вытянутая в виде гряды и вдающаяся в озеро скалистыми мысом. Невдалеке от этого мыса в озере имеется небольшой остров Утрау; в его берегах обнажаются те же характерные пестроцветные уфимские породы, которые слагают мыс Нура-Тау. Являясь типичным останцем от размыва, остров свидетельствует об эрозионном происхождении озерной котловины.

Характер южного побережья определяется более всего высоким склоном водораздельного плато. Для пластики этого склона, наряду с оврагами, имеют значение коренные выходы коричнево-бурых массивных песчаников уфимской свиты. Эта порода имеет склонность к образованию мощных стенообразных обнажений; выветривание их приводит к обрушению крупных глыб, скопления которых наблюдаются во многих местах у подножия склона.

Приозерные террасы тянутся вдоль всего южного побережья. Пойменная терраса незначительна по размерам. Прекрасно выражена в рельефе 1-я надпойменная терраса, имеющая уступ в четыре-пять метров высотой и ступень в несколько десятков метров и более шириной. В местах выхода на нее крутых балок эта терраса образует заливы в глубь массива плато. На этой террасе расположены деревни Кандры-Кулева и Кандры-Тиникеева.

Поверхность водораздельного плато представляет самостоятельный денудационный уровень, выработанный по преимуществу в породах казанского яруса. Рельеф образован чередованием невысоких возвышенностей и мелких депрессий; в одной из них лежит небольшое, круглой формы озеро-болото Чирчик-Куль. Это образование характерно для данного денудационного уровня; подобные ему реликты озер имеются в других местах района. Ручей Казган связывает Чирчик-Куль с Кандры-Кулем.

Двухэтажное расположение в районе озер и их реликтов связано с существованием двух денудационных уровней: нижнего, выработанного в породах уфимской свиты, и верхнего, приуроченного к верхне-пермским отложениям.



Генезис озера Кандры (равно как и Аслы-Куля) остается невыясненным. Господствующее представление о карстовом происхождении озера не обосновано. Существующие легенды о провале, породившем озеро, не заслуживают доверия. В этих легендах сказалось стремление населения поэтизировать жизнь окружающей родной природы.

Автор склоняется к мысли, что котловина озера выработана в ту эпоху, когда поверхностные воды в районе обладали гораздо большим распространением и энергией. Весьма вероятно, что наравне с механической эрозией играл роль процесс выщелачивания растворимых солей из коренных пород уфимской свиты.

### РЕЗУЛЬТАТЫ СПЕЦИАЛЬНЫХ ИЗЫСКАНИЙ

Специальные операции по исследованию озера Кандры были произведены в 48 точках (станциях) на шести поперечных створах в западной половине водоема.

1. Исследования рельефа дна привели к следующим выводам:

а) Профиль дна изменяется от берега к берегу закономерно и плавно. Область наибольших глубин значительно придвинута к южному берегу, чем подтверждается факт, что асимметрия озерной котловины распространяется и на ее подводную часть.

б) Промерами в широкой части озера (створ пятый) выявлены и охарактеризованы по глубине и ширине области мелководья (глубины от 0 до 1,25 м), средних глубин (от 1,25 до 9,50 м) и наибольших глубин (свыше 9,5 м). Область наибольших глубин — проfundаль — превалирует по площади.

2. Вода озера, опробованная в разных местах и на разных глубинах, обнаружила постоянство состава и определена как пресная<sup>2</sup>.

3. Термический режим озера не мог быть выявлен, так как для этого требуются круглогодичные наблюдения. В момент изысканий (конец августа — начало сентября) амплитуда колебаний температуры воды в разных местах и на разных глубинах не превышала 1°C. Такое постоянство температур (равно как и химического состава воды) объясняется перемешиванием всей массы воды частыми и сильными на озере волнениями.

4. Опробование донных отложений по техническим условиям было произведено на глубине не свыше 5 м. Типичный разрез в области средних глубин таков:

а) Ил исчерна-серый, иногда зеленоватый; пластичный, нежный, с запахом сероводорода. Мощность 1—1,5 м.

б) Глина илистая, коричнево-бурая, чистая, пластичная, обычно с запахом сероводорода. Исследованная мощность не превышала 1,6 м.

в) Глина светлая, зеленовато-серая, без запаха сероводорода. Ближе к берегу этот член свиты выпадает, и бурая глина подстилается песком.

5. В зоне мелководья дно песчаное; залегающий под плащом песка ил сильно засорен песком и органическими остатками. В зоне

<sup>2</sup> Лабораторные анализы воды и ила выполнены научным сотрудником Ин-та геол. наук В. В. Бурксер.



средних глубин и наибольшего уклона дна ил ближе к берегу ощутительно засорен, по мере увеличения глубин становится чище; в области наибольших глубин засоренность его минимальна. Зависимости содержания сероводорода от указанных зон не констатировано.

6. Химические и физические свойства ила освещены в докладе проф. Бурксера. На основании окраски, пластичности и содержания сероводорода не ниже 0,0098 проф. Бурксер признает донный ил Кандры-Куля пригодным для лечебных целей.

7. Запасы ила ориентировочно определены автором в пять миллионов тонн.

### ИССЛЕДОВАНИЯ АСЛЫ-КУЛЯ

Изыскания на этом озере установили очень большое сходство его с Кандры-Кулем. Геологические условия обоих озер в основном одни и те же. Замечательно сходство макрорельефа; обе котловины асимметричны; их северный берег понижен и холмист, южный высок и горист. И там, и здесь крупные обнажения образованы массивными уфимскими песчаниками. Оба озера питаются источниками, выходящими из этих песчаников на южном берегу, но аслыкульские родники многочисленнее и водообильнее. В обоих водоемах расход воды через испарение преобладает над приходом. В результате еще на памяти живущего поколения озера эти превратились в бессточные впадины. В то время как Кандры-Куль протоком Киндык соединялось с р. Нугушем, пр. притоком Ика, Аслы-Куль отдавало избыток своих вод речке Аслы-Удряк, левому притоку Демы. Оба озера еще не вышли из начальной стадии зрелости.

Основное различие состоит в том, что вода и ил в менее глубоком Аслы-Куле более минерализованы, чем в Кандры-Куле.

Наши исследования были произведены по длинной оси Аслы-Куля на протяжении 8 км. Промеры показали полную закономерность в последовательном изменении глубин озера и не обнаружили ни впадин, ни выпуклостей.

Согласно данным лабораторного исследования (приводимым в докладе проф. Е. С. Бурксера), ил Аслы-Куля более минерализован, чем ил Кандры-Куля, поэтому при прочих равных условиях он должен расцениваться в бальнеологическом отношении несколько выше. Однако, эта разница не настолько велика, чтобы перевесить преимущества транспорта, лежащие на стороне Кандры-Куля.

By. A. SPASOKUKOTZKY

### HYDROGEOLOGICAL INVESTIGATION OF THE LAKES KANDRY-KUL AND ASLY-KUL WITH BALNEOLOGICAL PURPOSE

#### SUMMARY

The investigation of the lakes Kandry - Kul and Asly - Kul with balneological purpose was one of the first works carried on by the Institute of Geological Sciences of the Ukrainian S. S. R. in Bashkiria



in 1941. The work has been dictated by war conditions, namely by the necessity of organizing treatment with mud baths in the hospitals of Ufa.

The work had a reconnoitring character with the tendency of making most rapidly clear the medicinal properties of the oozes of the above-mentioned lakes and of making urgent use of them.

The lakes Kandry and Asly appear to be large scale units among the lake fund of Bashkiria, but their importance in the national economy has been inconsiderable up to date.

The rate of investigation of these lakes and the information about them in the literature are extremely insufficient. In 1928 the Bashkirian expedition of the Academy of Sciences of the U. S. S. R. paid, by the way, attention to these lakes as well. In 1930 there appeared an article of the botanist Lind: «The Kandry - Kul lake and its Environs». In 1933 the Hydrometeorological Survey of Bashkiria established IV class hydro-geological stations on both these lakes. In 1936 in the book of reference «The Ural and the Southern Suburals», vol. I, there have been given summarized information about the lakes Kandry and Asly. In the last years the Belebey and Kandry regions have been included into the geological and hydrogeological survey of the Bashkirian Petroleum Trust and the Bashkirian Geological Administration.

The above-mentioned materials have been used by the expedition of the Institute of Geological Sciences of the Ukrainian Academy of Sciences. A written account of the results of the expedition is given in this paper.

The author gives here the morphological data on the lakes Kandry and Asly, adding to the latter for comparison the data on the mineral lake Muldak<sup>1</sup> of the Bieloretzk region.

#### SHORT INFORMATION ON THE GEOLOGY AND HYDROGEOLOGY OF KANDRY-LAKE

The basin of the lake is worked out in the red coloured rocks of the Ufimian series. The dominating rocks are — mottled clays and massive cinnamon coloured brown sandstone. The elevated watershed between its southern bank and the Ussen - river is built up in its lower part by rocks of the Ufimsky sequence  $P_{1-2}^{uf}$  and in its upper part by deposits of the Kazansky stage  $P_2^{kaz}$ . In the high and steep slope of the water-shed plateau towards the lake under the Ufimian sandstones and clays, clays of the spiroferous substage are projecting. The region proves to be tectonically a quiet one. The embedment of the rocks is almost horizontal.

Of the Post-Tertiary deposits, the bottom sediments of the lake and the alluvium of the littoral zone of the lake overflowed with

<sup>1</sup> Investigated hydrogeologically by the Bashkirian Geological Administration. Report of the geologist Numerovsky.



water and the sublacustral terrasses are worth attention; the latter are built up of deposits with a thickness of 4—7 meters.

Table of the morphological data on the lakes Asly-kul, Kandry-kul and Muldak

Names of lakes	Height over the sea level	Geogr. coordinates		the greatest		Area in km <sup>2</sup>	Capacity in mill. cub. m	Average depth	Maximum depth.	Length of coast line	Development of coast line
		North latitude	East longitude	length	breadth in kilometers						
Asly-kul . . . . .	213	54°12'	54°50'	7,92	4,8	23,60	89,5	3,3	7,0	20,25	1,19
Kandry-kul . . . . .	172	54°30'	54°04'	8,10	3,5	15,60	112,7	5,0	15,6	17,56	1,27
Muldak . . . . .	406	—	—	2,96	2,1	5,41	11,14	2,06	—	8,8	—

The ground waters in the region of the lake are referred to two horizons — to the sandstones of the spiroferous substage of the Kazanian stage and to the massive cracked sandstones of the Ufimian series. Moreover, there are alluvial waters in the sublacustral terraces, used by the local population by means of wells.

The reconnoitring investigations carried on by the author establish a series of facts relative to the regime of the lake.

The northern littoral steppe zone is deprived of issues of ground waters; obviously there are none of them in the subaqueous part of the depression as well; at any rate, the author did not succeed in observing any indications, such as air bubbles, allowing to suggest the existence of subaqueous griffons, of local turbidities of the water, of the decrease of its temperature, and so on.

Issues of the sources appear to be in a great quantity on the southern shore. The sources issue from the lower part of the slope of water-shed plateau out of the massive sandstones of the Ufimian series. The temperature of the water is 5°—6° C; its debit is of the order of tenths and hundredths part of a liter a second. Two types of issues are observed: streamy issues and the sickering of the waters, lacrymal sources or, by the local expression, «weeping sources».

The issues of the ground waters produce local, along the foot of the slope and on the low-land sandy — clayey coast. The eroding action of the waters issuing upon the earth surface is very inconsiderable. The energy of the surface waters running down to the lake during the rains and overflow after the rains along the steep thalwegs of the numerous ravines of the slope is more considerable; but the above-mentioned shore-border amortizes the energy of these waters. The morphology of the surface of this shore witnesses of their inconsiderable feeble erosion and of a retarding pulling of the terrigenous material down into the lake. On the other hand, the geomorphology of the lake depression tells about those processes having proceeded on a large scale in the past. Another fundamental fact points out such a change of regime—it is the cessation of the outflow of the waters from



the lake, which still in the remembrance of the old inhabitants had been carried out through the stream Kindyk, which connected the lake with the river Bolshoy Nugoush.

The Kundry-lake has not a single tributary, not even in form of a small river; it is only with strained interpretation that the brook (water course) Kazgan, originating on the plateau from the lake bog Tchirik-kul could be considered as a tributary.

Some data on the regime of the lake exist in the materials of the hydrogeological station of Kindry-Kul. According to the data of observation, since 1934 the maximum level 78 cm over zero took place in 1934 from April 23<sup>rd</sup> 1934 till July 8<sup>th</sup>. The minimum level — 106 cm under zero of the graph was observed from October 27<sup>th</sup> to November 5, 1940.

The lake does not freeze through, there is chilled only the shallow waterside zone with a breadth up to 80 m. There is no bottom ice forming. The freezing point is presaged long before by ice — fringes which are frequently broken by the rolling sea with rough winds. The levels do not become distorted by the ice.

The lake becomes free from ice averagely in 7—8 days.

No summer flowages are observed. The lowland subcoastal land is overflowed only in the years of high levels of water in the lake. According to the testimonies of the old inhabitants, the level of the water in the lake has an amplitude of oscillation of several years' standing; the lowest standing of the level was observed in 1921; the increase began from 1926.

According to the data of continuous observations of the station since 1934, the water level in the lake decreases.

### THE GEOMORPHOLOGY OF LACUSTRAL DEPRESSION

The depression of the lake is asymmetrical. The northern water zone is rather slanting and represents a hilly steppe. The south coast is mountainous; the principal part of its upbuilding is taken by an elevated water-shed plateau interrupted by a high and steep slope towards the southern coast.

On the northern coast, not high, softly outlined hills are receding from the shore, being separated from the latter by a broad sandy — clayey zone overflowed with water; the latter conflues rather insensibly with the mirror of the lake and lasts on under the water space up to 300 miles and more, forming the littoral zone of the lake.

There are the following details of the northern littoral zone meriting attention: the former artery of discharge, the dry river bed Kindyk looking like a natural canal. Along this duct the superfluity of the waters of the lake entered into the Bolshoy Nugoush river. In this way, there existed the system:

Kandry-Kul — Bolshoy Nugoush — Ik — Kama — Volga. In the north western angle of the depression the elevation Nura-Tau elongated in form of a chine and protruding into the lake in form of a rocky promontory is distinguished. Not far from this promontory there is a little island Utraw in the lake; in its coasts the same chara-



cteristic multi-coloured Ufimian rocks are exposed of which the promontory Nura - Tau is built up. Appearing to be a typical temoin of the erosion, the island witnesses of the erosional origin of the lacustral depression.

The character of the southern littoral zone is determined most of all by the high slope of the water-shed plateau. For the plastics of this slope, on a line with the ravines the country rock cinnamon brown outcrops of cinnamon coloured brown massive sandstones of the Ufimsky stage are of significance. This bedrock is inclined to form thick wall-like exposures; the weathering of the latter adduces to the fall (weighing) of boulders, an accumulation of which is observed in many places at the foot of the slope.

The sublacustral terraces are stretching all along the southern shore. The terrace being overflowed with water is insignificant according to the size. In the relief the first overflow-terrace is excellently expressed, having a set-off 4—5 meters high and a step several tens of meters and more broad. In the places of the issue of steep gulches upon it, this terrace forms creeks deep into the massif of the plateau. The villages Kandry-Kouleva and Kandry-Timikeeva are situated upon this terrace.

The surface of the water-shed plateau represents a separate level of denudation, worked out in preference in the rocks of the Kazanian stage. The relief is formed by the attenuation of not high elevations and small depressions; in one of the latter the small round shaped lake Tchirchik-Kul is lying. This formation is characteristic for the above mentioned level of denudation; there are lake relicts similar to it in other places of the region. The brook Kazgan connects Tchirchik-kul lake with Kandry-kul lake.

The two-layer disposition of the lakes and their relicts is connected with the existence of two denudation levels: a lower one worked out in the rocks of the Ufimsky series and the upper one referred to the Upper Permian deposits.

The genesis of the lake Kandry (as well as that of of Asly-kul lake) remains undetermined.

The dominating idea on the undefined Karst regional origin of the lake is not grounded. The legends existing on a downfall having given birth to the lake do not merit to be trusted. In these legends the tendency of the population to poetize the life of the surrounding nature of their own country is reflected.

The author is inclined to think that the basin of the lake had been worked out in that epoch, when the surface waters in the region possessed a far wider expansion and energy. It is quite possible that on a line with mechanical erosion the process of leaching of dissolvable salts from the country rocks of the Ufimsky series played a great role.

## RESULTS OF SPECIAL INVESTIGATIONS

Special operations on investigation of the lake Kandry have been carried out in 48 points (stations) on six transverse sluice — timbers of the water tanks in the western part of the basin.



1. The investigations of the relief brought to the following conclusions:

(a) The profile of the bottom changes from shore to shore regularly and easily. The area of greatest depth is considerably drawn towards the southern shore, by which it is confirmed that the asymmetry of the lake depression is expanded upon its subaqueous part as well.

(b) By means of exact measurements carried out in the broad part of the lake (mitre post 5) the shallow water areas (depths from 0 to 1.25 m), of medium depths (from 1.25 to 9.50 m) and of greatest depths (over 9.5 m) have been found out and characterized. An area of greatest depths profoundale — is prevailing all over the lake area.

2. The water of the lake tested in different depths, showed a constancy of composition and has been determined as freshwater.<sup>2</sup>

3. The thermal regime of the lake could not be determined, as observations all year round are needed for it. At the moment of the investigation (end of August — beginning of September) the amplitude of water temperature oscillations in different places and at different depths did not exceed 1°C. Such a constancy of the temperatures (as well as its chemical composition of then water) is explained by the stirring of the whole water mass by frequent and vigorous phenomena of rolling sea on the lake.

4. According to technical conditions the testing of the bottom deposits has been carried out at depth not over 4 cm. The typical section in the area of medium depths is the following:

(a) ooze intensively black and grey, greenish by times; plastic, tender, with a smell of stink damp (hydrogen sulphide). Thickness 1—1,5 m.

(b) Clay oozy, cinnamon coloured brown, clean, plastic, usually with a smell of hydrogen sulphide. The investigated thickness did not go beyond 1,6 m.

(c) Light clay, greenish grey, without any smell of hydrogen-sulphide. Nearer to the shore this member of the series falls out and the brown clay is underlain with sand.

5. In the shallow water zone the bottom is sandy; the ooze underlying the coat of sand is strongly soiled with sand and organic residue. In the zone of greatest depths and of the greatest bottom inclination the ooze is perceptibly contaminated nearer towards the shore, but becomes cleaner with the increase of the depths; in the area of great depths its clogging is a minimum one. Any dependence of the hydrogen sulphide content from the above mentioned zones has not been proved.

6. The chemical and physical properties are elucidated in Prof. Burkser's report. On the ground of its tint, of its plasticity and of its hydrogen sulphide content not under 0,0098 Prof. Burkser acknowledges the bottom ooze of Kandry-kul lake as suitable for medicinal purposes.

---

<sup>2</sup> The laboratory analysis of the water and ooze are worked out by the scientific collaborator of the Institute of Geological Sciences, V. V. BURKSER.



## INVESTIGATIONS OF THE ASLY-KUL LAKE

Investigations on that lake have established its great likeness to Kandry-kul lake. The geological conditions of both lakes are, at the bottom, quite the same. The likeness of the macrorelief is remarkable: both depressions are assymetric; their northern shore is lowered and hilly, the southerw one is high and mountainous. So there, as here great exposures are built up by massive Ufimian sandstones. Both lakes feed on sources arising from these sandstones on the southern shore, but the Asly-kulian springs are more numerous and abundant in water. In both water reservoirs the expenditure of water by evaporation prevails over the debit. As a result of it, these lakes become still in the memory of the living generation converted into drainless depressions. While Kandry-kul lake was connected with the river Nugoush by means of the duct Kindyk, the right affluent of the Ik river, Asly-kul gave the overplus of its waters away to the river Asly-Udriak, to the left affluent of the river Dyoma. Both lakes did not yetbave the primary stage of maturity.

The fundamental difference consists of the water and ooze being more mineralized in the less profound Asly-kul lake, than in Kandry-kul lake.

Our investigations have been carried out along the longitudinal axis of Asly-kul on a stretch of 8 kilometers. Measurements showed the full regularity and the successive modification of the depths of the lake and showed neither depressions nor bulges.

According to the data of the laboratory investigations (cited in the referee of Prof. Burkser), the ooze of Asly-kul is more mineralized than the ooze of Kandry-kul, therefore, the other conditions being-equal, it must be estimated somewhat higher from the balneological point of view. However, this difference is not so great, as to overweigh the advantages of the transport lying on the side of Kandry-kul lake.

---



## РАДІЙ В НАФТОСУПРОВІДНИХ ВОДАХ ІШІМБАЄВСЬКОГО І ТУЙМАЗИНСЬКОГО РОДОВИЩ

Води і розсоли нафтоносних пластів являють собою групу розчинів, які характеризуються високою мінералізацією і звичайно підвищеним вмістом радіоактивних елементів у порівнянні з поверхневими водами і водами мінеральних джерел.

В той час, як вміст радія в поверхневих водах звичайно не перевищує  $10^{-11}$  —  $10^{-12}$  г/літр, а у водах мінеральних джерел лише в рідких випадках досягає  $10^{-10}$  г/літр, — вміст радія в нафто-супроводжуючих водах, як правило, не опускається нижче  $10^{-10}$  г/літр, а часто значно перевищує це число.

Відсутність підвищених концентрацій радія в деяких нафтових водах (наприклад, Майкоп, Ромни, Сальянський район і ін.) аж ніяк не суперечить зазначеному положенню, а лише вказує на інший режим цих вод, або на пізніше випадання радія. Це впливає з установленого дослідним шляхом факту, що радій у нафтових водах практично відокремлений від урана і скупчується в нафтових пластах за рахунок вилуговування його з нафтоносних порід при відсутності циркуляції води. При наявності ж циркуляції, або при відповідному хімічному складі води (міцна сульфатація) радій може випасти.

За хімічним складом нафтові води трохи різняться між собою, як у наслідок різних умов їх утворення, так і при пізніших хімічних змінах або при змішуванні з іншими водами, але здебільшого вони є  $Cl - Na - Ca$ -ними.

Для більшості нафтових вод характерні: малий, іноді невлітний вміст  $SO_4$  і підвищений вміст йоду та броду, а в деяких водах наявність барію. Остання обставина — підвищений вміст акцесорних елементів у нафтових водах башкирських родовищ нафти — послужила Інституту геології АН УРСР приводом до вивчення також природних концентрацій радію в нафтових водах БАРСР, яке до цього часу не було здійснене. Одночасно інститут хімії намітив роботу по технології вилучення броду з нафтових вод. Літературні дані в справі дослідження нафтових вод «Другого Баку» на радіоактивність дуже скудні, і крім коротких вказівок в окремих звітах нам нічого не вдалося виявити.

У першу чергу ми зайнялись водами Ішімбаєвського



родовища, куди у вересні 1941 року була здійснена поїздка партії для опробування на місці і для добору зразків води для лабораторних досліджень.

У жовтні відбулася поїздка партії на Туймазинське родовище. Застосована нами апаратура і метод дослідження були такі самі, як і в попередніх роботах<sup>1</sup>.

Відзначимо тільки, що вимірювання провадилися за допомогою двонитного електрометра Вульфа, сполученого з літровою іонізаційною камерою. При наповненні камери радоном проба води підігрівалась до 60—70°, камера ж попередньо евакуювалась до 3—5 мм тиску.

Електрометр і камера градуювались за допомогою рідких еталонів радіо, виготовлених Інститутом метрології. Чутливість установки виявилась рівною  $0,1 \times 10^{-11}$  г радіо.

Розгляньмо результати досліджень по кожному родовищу окремо.

Ішімбаєвське родовище характеризується багатим водовиявленням, при чому води різних горизонтів помітно різняться своїм хімічним складом. Нас найбільше цікавили води артинські з глибоких свердловин, тому що вони найменш сульфатні, відзначаються первісною солоністю і, очевидно, найтісніше пов'язані з нафтою.

Питома вага цих вод змінюється в границях 1,16—1,18 і трохи вище. Як видно, всі ці води є води одного горизонту, а незначні різниці в хімічному складі, які спостерігаються, виникли в результаті різниці в місцевих умовах, що впливають на склад води і порушують співвідношення розчинених солей.

При виборі свердловин для відбирання проб води ми виходили з водоносного горизонту, а також керувались процентним вмістом води й нафти та дебітом води. Усього було відібрано 18 подвійних проб води; з них:

на першому промислі . . . . .	6 проб
» другому » . . . . .	1 »
» третьому » . . . . .	5 »
» четвертому » . . . . .	3 »
З відстійних резервуарів . . . . .	2 »
З бака товарної контори . . . . .	1 »

Особливість більшості вод Ішімбаєвського родовища полягає в тому, що вони вилучаються разом із нафтою у вигляді стійкої емульсії, в якій вода з трудом відокремлюється від нафти.

Так, вибираючи свердловини, води яких найлегше відділяються від нафти, ми могли одержати тільки 6 проб (№№ свердловин 110/1, 1/2, 128/12, 192/19, 21/22 і 29/21), в яких вода відділилась при природному відстоюванні протягом 1—3 діб. Для того щоб розбити емульсію в інших пробах, довелося застосувати: 1) легкий

<sup>1</sup> Див. Звіти Інституту геології АН УРСР за 1939 і 1940 рр., а також Бурісер, Нічкевич і Бабінец: «Новые радиоактивные источники кристаллической полосы УССР». Сборник «И. В. Сталину», 1939 г., Киев.



нагрів у термостаті; 2) нагрів у автоклаві при 3—4 атм. тиску; 3) хімічний вплив — додавання до проби 0,05—0,1% фенолу.

Дібрані проби води фіксувались 3 см<sup>3</sup> HCl на 0,5 літра і в кількості 250—300 см переводились в колби Кюрі, в яких проби продувались, запаювались і витримувались для накопичення радону.

Добір проб провадився протягом 3—13. IX. 41 р., вимірювання радону були виконані в листопаді. Таким чином, вимірювання провадили після досягнення рівноваги радій-радон.

Результати вимірювання вмісту радію наведені в таблиці 1, де показано: 1) черговий №, 2) номер промисла, 3) номер свердловини, 4) вміст радія в грамах на літр води, 5) чим розбита емульсія — нагрівом у термостаті або автоклаві, додаванням фенола або природним відстоюванням, і 6) питома вага.

Крім даних для 15 окремих свердловин, в таблиці наведені також дані для двох збірних резервуарів — одного на третьому, другого на першому промислі, на поїмі.

Таблиця 1

Вміст Ra в нафтесупровідних водах ішімбаєвського родовища

Чергов. №	№ промисла	№ свердловини	Вміст Ra г/л	Чим розбита емульсія	Питома вага
1	II	28/2	3,72·10 <sup>-10</sup>	Нагрів., фенол	1,20
2	IV	36/22	2,18 »	Фенол	не визначалось
3	III	30/19	1,54 »	»	1,19
4	—	192/19	1,51 »	Природне відстоювання	
5	I	110/1	1,12 »	» »	1,18
6	III	21/22	1,12 »	» »	1,19
7	»	Резерв. № 8/3	7,43·10 <sup>-11</sup>	» »	не визначалось
8	IV	22/21	6,90 »	Терм. і фенол	» - »
9	III	128/9	4,25 »	Природн. відстоюван.	1,20
10	II	1/2	2,68 »	» »	1,16
11	I	Резерв. на поїмі	2,14 »	» »	»
12	IV	29/21	1,61 »	» »	»
13	I	103/1	1,61 »	Нагрів. в автоклаві і фенол	1,18
14	»	95/1	1,07 »	» »	1,10
15	»	60/1	1,07 »	фенол	—
16	III	163/19	1,0 »	фенол	—

З таблиці 1 видно, що вміст радію в досліджених водах Ішімбає для ряду свердловин має порядок 10<sup>-10</sup> г/л. Максимальне значення — 3,72×10<sup>-10</sup> г/л — знайдено × у воді з свердловини № 28/2 на другому промислі; далі йдуть свердловини під №№ 36/22, 30/19, 192/19, 110/1 і 21/22, — у водах усіх цих свердловин радій міститься в кількостях, які трохи перевищують 1. 10<sup>-10</sup> г/л.

У воді решти досліджених свердловин вміст радію менший і не



досягає тих значень, які звичайно спостерігаються в нафтових водах.

За хімічним складом води Ішімбає — хлор-натрієві, питомої ваги 1,16 до 1,20, з вмістом солей до 20—25 %, з абсолютною перевагою іонів Cl і Na; вміст іона Ca досягає кількох грамів у літрі. Решта компонентів входить у незначних кількостях — менше 1 г/л. Майже всі води Ішімбаєвського родовища характеризуються відносно великим вмістом сульфатів (лише трохи менше ніж 1 г/л) і помітним вмістом  $H_2S$ .

Пов'язати вміст радію з хімічним складом води на такому відносно малому числі свердловин — нам не вдалося; очевидно, відносно висока сульфатність води обумовлює втрату радію (випадання його у процесі метаморфізації води); намічається тенденція до збільшення радію з зменшення іону  $SO_4$  і Ca.

При відвіданні промислів нами була зроблена спроба визначити вміст радону в газі, що виходить із свердловин. З цією метою була вибрана свердловина № 28/2, вода якої характеризується підвищеним вмістом радію; газ відбирався безпосередньо з газового вентиля свердловини. Висушений і перепущений через розчин  $CuSO_4$  для поглинання сірководню, газ вільно промивав іонізаційну камеру протягом коло 5 хвилин, після чого можна було вважати, що все повітря в камері заміщено газом.

Радіоактивність газу виявилася рівною 0,9 еману, тобто меншою за ту, яка відповідає кількості радону, рівноважній кількості радію, виявленій у воді цієї свердловини. Очевидно, розширення газу, яке має місце при виході його на денну поверхню, перекидає одержані результати і вимагає перерахунку на збільшення обсягу. З другого боку, можливе і те, що радон не весь виноситься на поверхню, а частково поглинається нафтою і викидається разом із нею.

Туймазинське родовище. На Туймазинському родовищі нами були відібрані проби води з таких ярусів:

1. Турнейського — свердловини №№ 4, 141 та 145;
2. Змішані з вугленосної товщі Турнея — свердл. №№ 28, 120 і 155.

3. Крім того, була досліджена вода з Ардатовської свердловини А/1, з глибини 1664 м., з Живетського ярусу середнього девона на Ардатовській структурі.

При добір проб ми також керувалися тим, щоб у намічених свердловинах дебіт і процентний вміст води щодо всієї рідини, яка вилучалась, були значні, щоб вода легко відокремлювалась від нафти і була малосульфатною.

Під час перебування радіометричної партії в Туймазі, з тих свердловин, що задовольняли заданим умовам, багато які були в аварійному стані або на промиванні; тому ми взяли декілька проб води, які були добрані раніше і зберігались у лабораторії промислу.

Зважаючи на те, що при довгому зберіганні нафтової води радій міг випасти, з цими пробами були виконані такі операції: вода відфільтровувалась, пляшка промивалась соляною кислотою і обполіскувалась дистильованою водою; осадок на фільтрі розчи-



нявся соляною кислотою; соляна кислота й вода після промивання пляшки і розчинення осадку підливалась до досліджуваної проби.

Кількість дистильованої води й соляної кислоти звичайно не перевищувала 10—20 см<sup>3</sup>.

Розчиняючи осадок і промиваючи пляшку соляною кислотою, ми виключали можливість втрати радія. Результати змірювання вмісту радія у водах Туймазинського родовища подані в таблиці 2.

Таблиця 2

Вміст радію в нафтових водах Туймазинського родовища

№№	№ свердл.	Вміст Ra г/л.	Водоносний горизонт
1	A/1	6,38·10 <sup>-10</sup>	Середній девон
2	A/1a	5,29 »	» »
3	A/16	5,25 »	» »
4	4	3,65 »	Турней
5	4a	3,65 »	»
6	145	2,27 »	»
7	141	1,44 »	»
8	91	1,33 »	Турней і вугленосна товща
9	155	8,33·10 <sup>-11</sup>	» » »
10	28	2,44 »	» » »
11	120	0,98 »	» » »

З цієї таблиці видно, що найбільший вміст радію знайдено у пробах №№ 1—3. Це вода Ардатовської свердловини № 1. В таблиці наведені результати вимірювання трьох зразків цієї води: № 1 — вода з глибини 1664 м після відкачування 24. VIII. 40 р.; №№ 2 і 3 — вода з тієї ж свердловини, але відібрана трохи раніш, ніж № 1.

Власне кажучи, № 2 і № 3 — одна і та ж проба, що зберігалась в одній пляшці, але № 2 А (1a) — це вода в тому вигляді, в якому вона зберігалась більше року, а № 3 А (16) — та сама вода плюс розчинений осадок, який випав на дно і осів на стінках пляшки. З таблиці видно, що вміст радія в обох пробах однаковий; радій при зберіганні протягом 14 місяців не випав. Пояснити це можна, з одного боку, малою сульфатністю води, з другого — тим, що вода Ардатовської свердловини, за повідомленням В. А. Суліна, містить барій, який перешкоджує випаданню радію.

Разом із цим сухий осадок проб № 2 і № 3 показав альфа-активність порядку 0,004% уранових одиниць в літрі.

Останнє вказує на те, що у воді цієї свердловини, крім радію та його ізотопів, містяться ще інші радіоактивні елементи, які випадають разом із осадком.

Ось чому дослідження води Ардатовської свердловини на елементи торієвого ряду становить певний інтерес і намічене нами на ближчий час.

Друге місце по вмісту радія займає вода свердловини № 4, майже безсульфатна, відкрита в Турнейському ярусі.

І для цієї проби, яка була відібрана 20. V. 1940 і зберігалася в пляшці, було здійснено два визначення радіоактивності: № 4 —



активність самої води, № 4а — активність води плюс розчинений осадок.

Вміст радію в одній і другій пробі виявився однаковим; звідси виходить, що радій із цієї води не випав.

Результати вимірювань показують, що води Турнейського ярусу відзначаються більш значним вмістом радія, ніж води змішані — Турнея і вугленосної товщі.

Відносно проб води з свердловин №№ 28 і 120 можна припустити, що активність в них применшена, оскільки проба відбиралася після промивання свердловин. Додавання до цих вод соляної кислоти спричинило міцне кипіння, на підставі чого можна припустити, що в момент відібрання проби свердловини не були в достатній мірі відтартані, і в пробу попали рештки соди або розчинених карбонатів; останнє підтверджується ще й тим, що в пляшках випала значна кількість глинистого осаду.

Таким чином досліджені води — радіоактивні, але вміст радію в них значно нижчий від максимальних значень, виявлених в Ухтинських або Грозненських водах.

---

Старш. научн. сотрудн. О. Н. НИЧКЕВИЧ и проф. И. К. ПОЛОВКО

## РАДИЙ В НЕФТЕСПРОВОЖДАЮЩИХ ВОДАХ ИШИМБАЕВСКОГО И ТУЙ- МАЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### РЕЗЮМЕ

При изучении радиоактивности нефтяных вод Ишимбаевского и Туймазинского месторождений нефти БАССР найдено:

1. Нефтепроводящие воды Ишимбая и Туймазов являются водами радиевыми; воды Ишимбая беднее радием, нежели воды Туймазинского месторождения.

Для первых максимум составляет  $3,72 \times 10^{-10}$  г/литр (в воде скважины № 28/2), для вторых —  $6,38 \times 10^{-10}$  г/литр (в воде Ардатовской скважины); затем идут воды Турнейского яруса. Наименьшим содержанием радия на Туймазинском месторождении обладают воды угленосной толщи.

2. Содержание радона в газе (скваж. № 28/2) составляет около 0,9 эмана, что ниже равновесного состояния; объясняется это либо расширением газа, либо растворением радона в нефти.

3. Осадок, выпавший из воды Ардатовской скважины, обнаружил альфа-активность 0,004% урановых единиц; а так как выпадение радия маловероятно и в данном случае не обнаружено, то в этой воде можно ожидать элементов ториевого ряда, что должно быть предметом особого исследования.



## RADIUM IN OIL-ACCOMPANYING WATERS OF ISHIMBAY AND TUYMAZA OIL FIELDS

### S U M M A R Y

In the studying of the radio-activity of oil waters of Ishimbay and Tuymaza oil fields on the A. S. S. R. the following results have been found:

(1) The oil-accompanying waters of Ishimbay and Tuymaza are radio-active waters; the waters of Ishimbay contain less radium than those of the Tuymaza oil fields.

For the waters of Ishimbay the maximum amount is  $3,72 \cdot 10^{-10}$  g/l. (in the water of the well No. 28/2); for the Tuymaza —  $6,38 \cdot 10^{-10}$  g/l (in the water of the Ardatov well); then follow the waters of the Turney stage.

The waters of coal — containing series of the Tuymaza oil field have the minimum radium content.

(2) Radon content in the gas of the well No. 28/2 amounts to about 0,9 eman, this is less than the equilibrium and may be explained either by expansion of gas or by the solution of radon in oil.

(3) In the residue precipitated from the water of Ardatov well  $\alpha$ -activity of the order 0,004 per cent uranic units has been discovered; since the radium precipitation; is scarcely probable and has not been discovered in the case in question, the elements of thorium range may be expected in the water, but that should be a subject of a further investigation.



## ЯКІСНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИННИХ КАОЛІНІВ ДОМБАРОВСЬКОГО РОДОВИЩА

В 1940 та 1941 р.р. Башкирське Геологічне Управління (начпартії геолог Фахридінов А. Х.) провело розвідки родовища первинного каоліну в окол. с. Домбаровки, Чкаловської області, що розташоване поблизу Домбаровського родовища кам'яного вугілля.

На південь від розробок вугілля виявлено значну площу кори звірення (верхів'я р. р. Кугутик та Джуса).

В адміністративному відношенні площа ця належить до Домбаровського району Чкаловської області та Новоросійського і Карабутацького району Актюбінської області.

В геологічній будові території беруть участь:

1. найдавніший (докембрій, частково долішній палеозой) комплекс біотитових та роговосвітнево-біотитових плагіогнайсів і кристалічних лупаків, ін'єкованих дайками та невеликими інтрузіями граніту;

2. молодший комплекс — основні породи (діабази, діабазові порфірити та спиліти горішнього силуру — долішнього девону;

3. долішньо-карбоніві глинисті лупаки, алеврити та пісковики з пачками вуглистих лупаків і вугілля;

4. палеогенові залізисті пісковики та кварцити;

5. четвертинні відклади (давнішній та сучасний алювій).

Палеоген спостерігається здебільшого на незначних площах, де він вкриває інтрузивні та метаморфічні породи.

За часом утворення кору звірення відносять до горішнього палеозою та мезозою.

Первинні каоліни утворилися тут з різноманітних порід, як от:

а) з найстарших мусковітово-біотитових та біотитових гранітів;

б) з молодших дрібнозернистих аплітоїдних біотитових гранітів та

в) з наймолодших (після долішньо-карбонівих) біотитових та біотитово-роговосвітневих гранітів і гранодіоритів.

Майже цілком каолінізовані також плагіогнайси та лупаки, ін'єковані пегматитовими жилами.

Такий різноманітний склад порід відбився і на складі продуктів звірення — первинних каолінів. Присутність в породах фемічних мінералів (біотит, рогова світня) спричинила в каолінах по-



стійне забарвлення залізом. Лише окремі пегматитові жили і дайки та почасти аплітоїдні граніти з незначним вмістом біотиту при хімічному звітренні дали високоякісні білі каоліни з незначною кількістю заліза.

За матеріалами наших досліджень первинні каоліни з ділянки, що розвідана в 1940 та 1941 р., утворились переважно з аплітоїдних гранітів та плагіогнайсів, інтродованих пегматитовими жилами.

Дослідження проб та зразків каоліну з різних глибин дає підстави прийти до висновку, що товщина кори звітрення не перевищує тут 25—30 м, а в деяких випадках свіжі незавітрені породи спостерігаються і на менших глибинах (12—15 м), що безперечно пов'язано як з характером рельєфу кристалічного масиву, так і з інтенсивністю ерозії каолінізованих порід.

Хоч здебільшого шурфами та свердловинами і не зустрінуто свіжих некаолінізованих порід, однак у багатьох випадках на вищезазначених глибинах уже спостерігається неповна каолінізація польового шпата, що свідчить про затухання процесу каолінізації та поступовий перехід до свіжих порід.

### ХАРАКТЕРИСТИКА КАОЛІНУ

Нижче подаємо наслідки досліджень<sup>1</sup> домбаровського каоліну, що переведені в 1941 р., за завданням Башгеолуправління, Інститутом геологічних наук АН УРСР, а саме—автором цієї статті та співробітниками Інституту інж. Берзоном С. А. та інж. Назаревич К.С.

#### 1. Мінеральний склад

За зовнішнім виглядом серед домбаровських каолінів спостерігаємо білу, ясно-попелясту та жовту відміни. В сухому стані ясно-попелястий каолін здебільшого приймає білий колір.

Технологічні дослідження провадились лише з першими двома відмінами. Жовті каоліни у зв'язку з високим вмістом в них заліза та титану — не досліджувались.

Мінеральний склад визначався при дослідженні як окремих фракцій механічного аналізу, за Сабаніним та Робінзоном, так і відходів при збагаченні каоліну.

Пересічна кількість глинистої каолінітової субстанції в первинних каолінах складає до 60% за вагою від каоліну-сировця. Решта 40% складається майже виключно з ріжкатих зерен ксеноморфного кварцу та тонколускуватого, переважно безбарвного, лищаку.

З акцесорів каолінізованих порід у дуже незначній кількості спостерігаються: магнетит, гематит, ільменіт, турмалін, рутил, анатаз, циркон, апатит та рогова світня. Вторинні акцесори — пірит, лімоніт, гр. псиломелан-вада та кальцит.

<sup>1</sup> Більш повні матеріали щодо якісної характеристики каоліну див. Назаревич С. И., Берзон С. А.—«Отчет по технологическим исследованиям первичных каолинов Домбаровского месторождения», 1—74 стр. Рукопис 1942 р.



Зазначені аксесори спостерігаються переважно у фракціях зерен, менших 0,25 мм. Серед відходів при шлямуванні каоліну досить часто помічається значна кількість частково каолінізованого польового скалинця з добре помітними площинами спайності.

Серед польових шпатів переважає плагіоклаз (олігоклаз), рідше подибується яснорожевий мікроклін-мікропертит.

Ксеноморфні кристали кварцу дуже часто в значній мірі кородовані. Зрідка зустрічаються невеличкі друзи та щітки кварцу, а в одному випадку серед ксеноморфних кристалів кварцу виявлено біпірамідальні кристалики (до 2 мм) кварцу з фігурами витравлення на гранях біпірамід. Частина таких кристалів в наслідок розчинення рубів та гранних кутів формою наближається до заокруглених зерен. Характер корозії свідчить про досить енергійний вплив на кварц термальних розчинів, пов'язаний, можливо, з заміщенням кварцу каоліном.

Серед вторинних мінералів для Домбаровського каоліну характерна присутність гр. посиломелан-вад. Знаходження їх на частково каолінізованому польовому шпатові свідчить про те, що солі мanganу принесено зовні після закінчення процесу каолінізації кристалічних порід. Вторинний дрібнозернистий пірит до певної міри свідчить про умови, сприятливі для збагачення каоліну на закисне залізо. Можливо, тут є якийсь зв'язок з органічними речовинами поблизу розташованого Домбаровського родовища вугілля.

## 2. Хімічний склад

Каолін Домбаровського родовища за хімічним складом помітно відрізняється підвищеним вмістом заліза (до 3—4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та титану (до 0,75%  $\text{TiO}_2$ ). В відшлямованих каолінах кількість барвників зменшується для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  пересічно на 25%, для  $\text{TiO}_2$  на 50%.

В нижченаведеній таблиці (№ 1) подано хімічний склад сировця (Н) та відшлямованого (О) каоліну.

Зменшення вмісту заліза в відшлямованих каолінах виликається вилученням при збагаченні як важких мінералів (магнетит, гематит, пірит, ільменіт), так і агрегатних зерен каоліну, які зцементовано гіфрокисом заліза. Певна кількість заліза (закислого) адсорбована глинястою речовиною, а тому не завжди спостерігається значне зменшення заліза в відшлямованих каолінах (напр. див. хем. склад №№ 2, 3, 5, 6, 8, 10).

Щодо титану, то останній переважно входить до складу тих важких мінералів (ільменіт, рутил, аната 3), як і звичайно в значній кількості вилучаються при збагаченні каоліну.

Хемічним складом Домбаровські каоліни (білі та ясно-попілясті) в значній мірі одноманітні.

## 3. Зерновий склад

Наслідки ситового аналізу наведено в табл. 2.

Склад каоліну, дослідженого за Сабаніним та Робінзоном, подається в табл. 3.



№	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>		CaO		MgO		Втр. п. пр.	
	Н	О	Н	О	Н	О	Н	О	Н	О	Н	О	Н	О
1	55,80	47,35	25,32	35,44	4,16	1,64	0,75	0,57	0,54	1,05	0,51	0,92	9,10	11,86
2	56,47	48,73	29,55	36,11	2,08	1,91	0,62	0,23	0,46	1,00	0,48	0,34	8,54	10,98
3	69,10	48,90	20,25	36,20	2,38	1,07	0,40	0,23	0,49	1,05	0,30	0,10	6,64	11,94
4	58,03	49,53	26,10	36,05	3,58	1,82	0,57	0,21	0,47	1,35	0,57	0,52	8,38	10,38
5	59,80	47,90	27,62	36,27	2,08	1,52	0,48	0,21	0,45	2,12	0,36	0,47	8,32	11,36
6	59,27	50,10	27,23	35,44	2,08	2,00	0,60	0,44	0,52	0,82	0,64	0,67	8,34	11,18
7	59,27	45,36	27,16	38,12	2,08	1,67	0,67	0,29	0,57	1,05	0,58	0,23	8,58	11,80
8	53,50	47,53	30,66	36,34	2,97	2,73	0,60	0,18	0,55	1,75	0,85	0,83	8,18	9,86
9	58,38	49,83	25,56	35,44	2,97	1,37	0,80	0,27	0,52	1,79	0,82	0,25	8,36	10,88
10	55,83	48,36	29,87	35,81	2,38	2,13	0,75	0,22	0,42	0,88	0,60	0,71	8,88	10,78

№ 1 — шурф 31; № 2 — шурф 32; № 3 — шурф 33; № 4 — шурф 34;

№ 5 — шурф 35; № 6 — шурф 40; № 7 — шурф 41; № 8 — шурф 42; № 9 — шурф 44; № 10 — шурф 44.



№№ проб <sup>2</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	На ситі 900 отв/см <sup>2</sup>	21,30	28,77	29,88	29,90	35,20	29,11	19,25	37,18	20,20
» » 4900 отв/см <sup>2</sup>	8,93	8,58	12,78	14,90	10,70	10,53	21,77	7,28	12,70	11,08
» » 10000 отв/см <sup>2</sup>	1,28	1,39	1,82	1,75	1,30	2,09	2,84	1,39	2,70	2,70
Пройшло 10000 отв/см <sup>2</sup>	68,22	61,26	55,52	53,45	52,80	58,27	56,14	54,15	64,30	62,99

Таблиця 3

№№	1,0—0,25 мм	0,25—0,05 мм	0,05—0,01 мм	0,01—0,005 мм	0,005—0,001 мм	0,001 мм
1	23,1	9,3	3,9	51,3	2,4	10,0
2	25,9	11,2	7,9	47,9	2,0	5,1
3	28,4	15,4	6,6	43,3	2,4	3,7
4	27,6	12,9	7,9	46,6	1,6	3,4
5	33,2	12,3	6,2	35,5	3,2	9,6
6	26,5	13,5	7,7	44,0	3,7	4,6
7	21,7	17,1	9,4	45,0	0,8	5,9
8	34,4	8,2	8,6	44,6	0,9	3,3
9	21,3	11,2	12,2	42,1	3,4	9,8
10	27,9	11,6	8,6	40,3	2,8	8,8

Дослідження мінерального складу окремих фракцій виявило, що вже фракція 0,05—0,01 мм складається здебільшого (до 90%) з каолініту, а в деяких пробах каолініт навіть фракції 0,25—0,05 мм складає до 50%, при чому в таких випадках каолін являє собою агрегатні зерна, зцементовані карбонатом кальцію. В цілому треба зазначити невисоку дисперсність Домбаровського каоліну, оскільки вміст часточок менших за 5 $\mu$  не перевищує 12—13%.

#### 4. Збагачення каоліну

Всі технологічні дослідження провадилися з відшлямованим каоліном. Оскільки механічні домішки (кварц, лосняк і т.ін.) досить добре вилучалися з глинистої суспензії, а в самій суспензії досить швидко відбувалася коагуляція, при збагаченні каоліну не було потреби додавати електроліти.

Відшлямований каолін механічним складом здебільшого відповідає нормам ОСТ-а.

Вихід каоліну по окремих валових пробах та механічний склад збагаченого каоліну подано в табл. 4.

Таким чином пересічна кількість каоліну, одержаного при шлямуванні, складає майже 60%. Як уже зазначалося, механічні домішки каоліну становлять кварц і лосняк, а в незначній кількості акцесори (див. мінеральний склад). Щодо кварцу, то розмір зерен

<sup>2</sup> №№ відповідають №№ табл. 1.



№№	Сировець		Відшлямований		
	% глинистої субстанції	% механіч- них домі- шок	Решта на ситах:		
			900 отв/см <sup>2</sup>	4900 отв/см <sup>2</sup>	10000 отв/см <sup>2</sup>
1	69,6	30,4	—	0,01	1,26
2	58,9	41,1	—	—	—
3	58,7	41,3	—	1,46	1,56
4	55,3	44,7	—	0,02	0,36
5	49,4	50,6	—	0,05	0,85
6	61,7	38,3	—	1,64	1,00
7	60,0	40,0	—	0,14	0,78
8	56,8	43,2	—	1,39	1,14
9	64,3	35,7	—	0,72	1,50
10	61,3	38,7	—	1,17	2,18

в основному не більше 1 мм. Кількість зерен, більших за 1 мм, складає до 15% від каоліну-сировця. Найбільший розмір не перевищує 20—25 мм.

### 5. Технологічні властивості

Технологічними властивостями домбаровський каолін наближається до каолінів УРСР (глуховецький, просянівський, білобалківський). Валові проби з розвідкових шурфів дали такі пересічні показники:

Пластичність (за Земятчинським)	4,93%
Вміст води	31,0%
Число зибкості	0,65%
Усушка	3,5%
Усадка при 900° С	4,4%
» » 1350° С	14,1%
Водонасичення після 900° С	38%
» » 1350° С	9,6%
Модуль зламу	3—5 кг/см <sup>2</sup>
Температура спікання вища за 1350°	
Температура топлення	1710° — 1730°.

Після обпалу при 1000°С колір черепка здебільшого рівномірний ясно кремовий. На плитках, обпалених при 1350°, лише зрідка помічається дуже дрібна «мушка» (темні витопи). Деформація черепка дуже незначна. Досить часто після обпалу при 1350° черепок — щільний з блискучою поверхнею на зламі.

Оскільки каолін містить чимало дуже дрібних лусочок лосняку, ми поставили досліди одержання порцеляну без польового шпату. Для маси взято було не шлямований, а лише просіяний крізь сито в 1 мм каолін з домішкою місцевої тавтимановської глини. При 15% глини одержано було щільний спечений черепок яснопопелястого кольору.



Позитивні наслідки досвідів дають підстави сподіватися, що можна буде з Домбаровського каоліну виготовляти безпольовошпатову порцеляну. В цьому напрямку зараз продовжуються роботи у Відділі мінеральної сировини. Проведені технологічні та фізико-хімічні дослідження каоліну стверджують можливість використання його, в першу чергу, для електропорцеляни (високовольтних та низьковольтних ізоляторів, технічної електропорцеляни і т. ін.) з кольоровим черепком.

Можливе також використання каоліну і для господарської порцеляни (посуд) с кольоровим черепком.

Щодо використання його в паперовій та гумовій промисловостях, то відповідь на це може бути лише після специфічних випробувань каоліну. Однак, ми вважаємо сумнівною придатність його для цих виробів через невисоку дисперсність та значний вміст заліза.

Запаси каоліну на ділянці в 19 га при товщині в 10—12 м складають (за Фахридіновим) понад три мільйона тонн. Однак, цим не обмежена кількість каоліну, оскільки площа кори звітнення займає тут декілька квадратних кілометрів.

Поблизу родовища каоліну розташовані значні масиви кристалічних польвоошпатових порід, які цілком можливо використати замість польового шпату.

На нашу думку, Домбаровське родовище каоліну може стати промисловою базою порцелено-фаянсових заводів Сходу СРСР.

Інститут геології  
АН УРСР.

**Проф., доктор С. Н. НАЗАРЕВИЧ**

## КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОМБАРОВСКОГО ПЕРВИЧНОГО КАОЛИНА

### Р Е З Ю М Е

Технологические и минералого-петрографические исследования каолинов Домбаровского месторождения позволяют характеризовать последние такими показателями.

1. Выход отмученного каолина (средний) составляет 60%. Остаток после отмучивания в основном представлен кварцем и выветренной тонкошершавчатой светлой слюдой (мусковит, серицит). Железо- и титансодержащие минералы (роговая обманка, магнетит, ильменит, гематит, турмалин, рутил, анатаз), приуроченные к мелким (<0,25 мм) фракциям, встречаются лишь в единичных зернах. В заметном количестве имеются агрегатные зерна кварца и каолинита, цементированные гидроксидом железа.

2. По зерновому составу характеризуется весьма низким содержанием глинистых частиц <0,005 м — от 4,12 до 14,40%. В основном каолинит сосредоточен во фракциях от 0,05 до 0,005 мм. Для



кварца характерна мелкозернистость. Содержание зерен > 1 мм колеблется от 5 до 14%.

3. По химическому составу каолин характеризуется повышенным содержанием красителей:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	от 0,6 до 4%	преимуш.	— 2%
TiO <sub>2</sub>	от 0,1 до 0,8%	»	— 0,5%

Содержание глинозема нормальное для неотмученных первичных каолинов — от 16 до 27% (преимущественно—21%).

После отмучивания количество глинозема достигает от 35,4 до 38,1%.

В неотмученном каолине содержание кремнезема от 53 до 78%, в отмученном — от 45,3 до 50,1%.

Железо должно быть отнесено в основном за счет гидроксиды типа охристого и бурого железняка. Часть же, повидимому, адсорбирована глинистым веществом и представлена закисной формой.

4. По технологическим свойствам каолин характеризуется показателями, близкими к таковым для украинских каолинов (средние данные):

Полное водосодержание . . . . .	31,0%
Пластичность (по Земятчинскому) . . . . .	4,93%
Число зыбкости . . . . .	0,65%
Усушка . . . . .	3,5%
Усадка при 900° . . . . .	4,4%
Усадка при 1350° . . . . .	14,1%
Пористость при 900° . . . . .	38%
Пористость при 1350° . . . . .	9,6%
Модуль излома . . . . .	3—5 кг/см <sup>2</sup>
Температура спекания — выше 1350°	
Температура плавления — 1710° — 1730°.	

5. В процессе исследований установлена возможность использования в керамическом производстве неотмученного каолина после предварительного отсева на ситах с отверстиями разм. 1 мм. Тонкочешуйчатая выветренная слюда, легко размалывающаяся, улучшает качество черепка, частично замещая полевошпатовый компонент. Опытное изготовление керамических бесполевошпатовых масс (каолин + тавтимановская глина) предвещает возможность использования домбаровского каолина для бесполевошпатового черепка.

6. Черепок после обжига принимает равномерный кремовый цвет без заметного количества темных выплавок («мушки») или светло-серые тона.

7. Нормальные технологические свойства домбаровского каолина позволяют применение его в первую очередь в керамике для: а) низковольтных изоляторов, б) электротехнического фарфора, в) санитарного фаянса и г) хозяйственного фаянса. Все изделия с окраской в светло-кремовые тона. Согласно последним техническим условиям и ОСТ 80004, изоляторы могут иметь серую и темную окраску.

Вопрос об использовании наиболее чистых по цвету (белых) каолинов в бумажной промышленности может быть разрешен лишь после постановки более широких опытов по обогащению каолинов (полное удаление тонкочешуйчатой слюды и пылевидного кварца).



## THE QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF THE DOMBAR PRIMARY KAOLIN

### SUMMARY

The technologic and mineralogical-petrographic investigations of the Dombar field kaolins allow to characterise the latter as follows:

(1) The yield of decanted Kaolin (average) is 60 per cent. The rest after decantation is essentially represented by quartz and ablated fine scaled light mica (muscovite, sericite). Iron and titanium bearing minerals (hornstone, magnetite, ilmenite, hematite, turmalin, rutile, anatase) referred to small fractions ( $<0,25$  m) occur only in single grains. There are aggregate grains of quartz and kaolin present, cemented by means of ferric hydrate.

(2) According to granular composition they are characterized by a very low content of clayey particles  $<0,005$  m, namely, from 4,12 to 14,40 per cent. Kaolin is chiefly concentrated in fractions from 0,005 to 0,005 mm. Fine grain is characteristic for quartz. The grain content more than 1 mm. varies from 5 to 14 p. c.

(3) According to its chemical composition kaolin is characterized by a high content of dyestuffs.

$Fe_2O_3$  from 0,6 to 4 p. c. in preference — 2 p. c.  
 $TiO_2$  from 0,1 to 0,8 r. c. — 0,5 p. c.

The aluminium oxide content is normal for undecanted primary kaolins — from 16 to 27 p. c. (chiefly 21 per cent). After elutriation the quantity of alumina attains from 35,4 to 38,1 per cent.

In unelutriated kaolin the content of silicic dioxide is from 53 to 78 p. c.; in the elutriated one 45,3 to 50,1 p. c. Iron must be referred chiefly on the account of hydroxide of ochery and brown ironstone (hard stone) type. But part of it is obviously adsorbed by a clayey substance and represented in protoxide form.

(4) According to its technological properties Kaolin is characterized by indexes approximate to the Ukrainian kaolins.

Total water content . . . . .	31 p. c.
Plasticity (according to Zemjatchenski) . . . . .	4,93 p. c.
Drifting quantity . . . . .	0,65 p. c.
Drying up . . . . .	3,5 p. c.
Setting at 90° . . . . .	4,4 p. c.
» » 135° . . . . .	14,1 p. c.
Porosity at 90° . . . . .	38 p. c.
» » 135° . . . . .	9,6 p. c.
Module of fracture . . . . .	3—5 kg/cm <sup>2</sup>
Baking temperature over . . . . .	1350°
Fusing temperature . . . . .	1710—1730°.

(5) During the investigation a possibility of making use of undecanted kaolin in ceramic industry is established after a preliminary sifting on sieves with mesh of 1 mm. size. Fine scaled deflated mica,



easily ground ameliorates the quality of the crock, partly substituting the felspar component. The experimental production of ceramic felsparless masses (kaolin + tavitman clay) presages the possibility of making use of the Dombar kaolin for felsparless crock.

(6) After burning, the crock assumes an evenly cream colour without any noticeable quantity of dark smelting («patches») or light grey tint.

(7) The normal technological properties of the Dombar kaolin allow its use first of all in ceramics for: (a) low voltage isolators, (b) electrotechnical china, (c) sanitary flint — ware, (d) household faience. All the ware were painted in light cream tints.

According to the last technical conditions to the Gen. Stand. (OST) 80004, isolators may have grey and dark colours.

The question on the use of the most pure in colour (white) kaolins in the paper industry can be solved only after setting of wider tests on the treatment of kaolins (total elimination of fine scaled mica and dustlike quartz).



Академік А. І. БРОДСЬКИЙ і наук. співр. Г. П. МІКЛУХІН

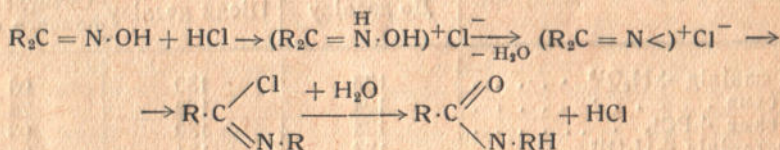
## ЗАСТОСУВАННЯ ІЗОТОПНОГО МЕТОДУ ДО ВИВЧЕННЯ МЕХА- НІЗМІВ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### 1. МЕХАНІЗМ БЕКМАНІВСЬКОГО ПЕРЕГРУПУВАННЯ

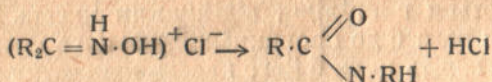
Механізм перетворення кетоксимів в аніліди при діянні п'яти-хлористого фосфору та інших водовідіймаючих речовин:



був предметом широкого вивчення (1), але досі лишається спірним. У ряді робіт висувалася гадка про утворення проміжних сполучень, за посередництва яких відбувається перегрупування. Наприклад, за Штіглицем (2), спочатку утворюється сіль заміщеного амонію, яка потім, шляхом дегідратації і наступної гідратації з проміжним утворенням ненасиченого сполучення з вільними зв'язками атома азоту, обертається в анілід:



Лечмен (3) видозмінює цей механізм таким чином, що, мовляв, сіль заміщеного амонію безпосередньо перегрупується в анілід з відщепленням галоїдоводною і без проміжної стадії гідратації-дегідратації:



Самим Бекманом (4) була запропонована безпосередня інтрамолекулярна міграція радикалу й атома кисню, що веде до перетворення кетоксиму в анілід. Безпосереднє перегрупування особливо часто висувається в нових роботах у вигляді того чи ін-



шого механізму зміщення електронних пар, або безперервного кванто-механічного ефекту перерозподілу зв'язків (1).

Як відомо, аналогічні пояснення пропонувалися для механізмів перегрупувань Лосена, Курціуса та Гофмана, що мають деяку схожість з перегрупуванням Бекмана.

Для з'ясування ролі води в бекманівському перегрупуванні нами було проведено перетворення бензофеноноксиму в бензанілід під дією п'ятихлористого фосфору з наступною обробкою суміші водою, збагаченою важким ізотопом кисню  $O^{18}$ . Одержаний бензанілід виділяли, очищали і потім гідрирували для перетворення його кисню в воду. Вода, одержана з кисню бензаніліду й водню з нормальним ізотопним складом, мала підвищену щільність на 110, 102 і 101  $\gamma$  (у трьох дослідах), що в межах помилок досліду збігалось з надлишковою щільністю початкової води, застосованої при перегрупуванні: 118, 109 і 98  $\gamma$ .

Цей результат вказує на те, що при бекманівському перегрупуванні кисень оксиму відщеплюється (у вигляді води) і цілком замінюється в аніліді киснем з доданої води, бо ані в звичайних умовах, ані в тих умовах, в яких велося перегрупування, в присутності  $PCl_5$  бензанілід не обмінює безпосередньо свого кисню з киснем води; відсутність такого ізотопного обміну була стверджена спеціальними дослідженнями (табл. 1). Такий механізм погоджується зі схемою Штігліца і суперечить усім схемам, що виключають проміжну дегідратацію-гідратацію або припускають безпосереднє інтрамолекулярне перегрупування.

Таблиця 1

Обмін кисневих атомів між ацетанілідом, бензанілідом і водою (час: 10—15 діб,  $t^\circ = +15^\circ/+20^\circ$ )

С у м і ш к а	Надлишкова щільність води в $\gamma$		
	До досліду	Після досліду	Обчислена для повного обміну
Бензанілід + $H_2O^{18}$ . . . . .	133	130	96
те саме . . . . .	104	102	76
те саме + $PCl_5$ . . . . .	133	130	96
Ацетанілід + $H_2O^{18}$ . . . . .	133	134	95
те саме + $PCl_5$ . . . . .	133	122	96
те саме + $PCl_5$ . . . . .	132	118	92

Відомо, що деякі аніліди вже на холоді реагують з п'ятихлористим фосфором, даючи імідхлориди, які при наступному діянні води регенеруються в аніліди, відіймаючи кисень від води. Така побічна реакція вела б до проникнення важкого кисню до вже утвореного аніліду, навіть коли б його кисень напочатку мав нормальний ізотопний склад. Цим виключалося одержання однозначних висновків при застосуванні ізотопного методу. Згідно з літературними даними (5), бензанілід не реагував на холоді з  $PCl_5$  і, будучи виділений із суміші з ним, після додання важкої води містив у собі кисень нормального ізотопного складу. Для обережності, однак, бекманівське



перегрупування проводилося при температурах від  $-10^{\circ}$  до  $-15^{\circ}$  в усіх трьох дослідах. Протилежно до цього, і також згідно з літературними даними, ацетанлід реагував помалу на холоді с  $\text{PCl}_5$  і в аналогічних умовах давав воду з значно підвищеною щільністю. Через те довелося відмовитись від вивчення бекманівського перегрупування з ацетофеноноксидом.

Дальшим запереченням проти наших висновків могла б служити можливість безпосереднього ізотопного обміну атомів кисню між бензофеноноксидом або однією з проміжних стадій його перетворення та важкоокисневою водою. Однак, як показують дослідження з іншими окисполученнями, досить швидкий обмін з ОН-групою, мабуть, неможливий. Крім того, як показує елементарне обчислення, навіть при повному обміні вода з кисню аніліду повинна була б мати щільність не вищу за 70% від початкової, себто не більше  $70-85 \gamma$ .

#### Деталі дослідів.

Бензофеноноксид був одержаний з бензофенону і гідроксиламіну і очищений перекристалізацією з спирту. Т. топл.  $140^{\circ}$ .

Бензанілід був одержаний з бензойної кислоти і аніліну і також очищений перекристалізацією з спирту. Т. топл.  $161^{\circ}$ .

Ацетанлід—продажний препарат був перекристалізований з бензолу. Т. топл.  $116^{\circ}$ .

Важкоокиснева вода одержувалась шляхом фракціонування звичайної води в багатотарілочній обертальній колоні (6). Концентрат важких ізотопів звільнювали від надлишкового дейтерію тривалим пропусканням аміаку до постійної щільності. Перед виміром останньої воду старанно очищали кип'ятінням, багаторазовими перегонками з марганцевокислим калієм у суміші з хромовим ангідридом, озонуванням (7) і рядом дальших перегонкок без добавок.

Вимір щільності води проводився флотажним методом, як було раніш описано (8), однак—з застосуванням кварцевого мікроплавця діаметром меншим від 1мм, що плаває у трубі з діаметром 5 мм, і довжиною 30 мм. Помилки вимірів не перевищували 5  $\gamma$ .

Реакція бекманівського перегрупування велась так: 100 г оксиму розчинялися в сухому діетиловому ефірі, вільному від спирту; до суміші при енергійному розмішуванні й охолодженні до  $-15^{\circ}$  додавалося на протязі  $1-1\frac{1}{2}$  годин 100 г  $\text{PCl}_5$ ; після цього при цій же температурі додавалося краплинами на протязі 1 години 35 г важкоокисневої води. Осад аніліду відсмоктувався, тричі промивався сухим ефіром, далі до нього додавався бензол, і суміш насичувалася сухим аміаком, або до неї додавався дуже роздріблений амід натрію. Після цього анілід перекристалізовувався з бензолу і сушився над фосфорним ангідридом. Т. топл.  $161^{\circ}$ .

Ізотопний обмін. Виважена порція досліджуваної речовини змішувалася з важкоокисневою водою і залишалась на  $10-15$  діб при кімнатній температурі і енергійному щоденному розмішуванні на протязі кількох годин. Далі вода відганялась при  $60^{\circ}$  під зменшеним тисненням і очищалася вказаним вище способом. Обмін у присутності  $\text{PCl}_5$  вівся, як у таких же умовах, так і в умовах перегрупування на протязі 2 годин при  $-10/-15^{\circ}$ . В останньому випадку ізотопному аналізу піддавався кисень аніліду, що шляхом гідрирування перетворювався у воду. Звичайний бензанілід у контрольних дослідах дав після гідрирування воду з надлишковою щільністю в  $0.14 \gamma$ , а після попередньої обробки п'ятихлористим фосфором на протязі 2 годин при  $-10^{\circ}$  і діянні води з надлишковою щільністю в  $126 \gamma$  вода від гідрирування мала надлишкову щільність у  $618 \gamma$ .

Гідрирування. Після ряду невдалих спроб гідрирування значних кількостей бензаніліду в струмі сухого водню над торированим нікелем (9) було проведено гідрирування воднем під тисненням 160 ат при  $360^{\circ}$  над сірчастим молібденом в автоклаві. До автоклаву місткістю 1,5 л вводилося



50-60 г аніліду і 5-6 г сірчастого молібдену, після чого він заповнювався воднем з балону під тисненням 80-90 ат при кімнатній температурі. Через добу до охолодженого автоклаву присиднувався холодильник, і вода відганялась. Гідрогенізація містила толуол і анілін, а якщо гідризування велося при надто високій температурі, то також і значні кількості аміаку. Вода відділялася від гідрогенізата за способом Діна і Старка, далі струшувалася з бензолом і тим же шляхом відділялася від нього. Вихід води становив 85-90%.

Водень з балону містив небагато вологи. Для введення поправки на неї були поставлені контрольні досліди в умовах гідризування бензаніліду. Наприклад, в одному з них до автоклаву вводилося 5 г води з надлишковою щільністю в 82 γ і водень під тисненням до 80 ат. Після нагрівання з 5 г сірчастого молібдену надлишкова щільність води зменшувалася до 60 γ. Повторні досліди давали для поправки величини, які збігалися до 2-3 γ. У наведених вище числах для надлишкової щільності гідрогенізаційної води ці поправки на вміст вологи у водні були враховані.

## Висновки

1. Показано, що в типових умовах (обробка оксиму п'ятихлористим фосфором і водою без нагрівання) бекманівське перегрупування відбувається з проміжним відщепленням кисню, а не шляхом внутрімолекулярного перегрупування.

2. Показана відсутність ізотопного обміну кисню між водою і бензанілідом у кислому і нейтральному середовищі і з ацетанілідом у нейтральному середовищі. У кислому середовищі виявлено повільний обмін між водою і ацетанілідом.

Ми висловлюємо подяку доцентіві Е. С. Васерману за допомогу в роботі.

Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Пісаржевського.

Дніпропетровськ, червень 1941 р.

## Література

- (1) Blatt, Chem. Review, 12, 215 (1933); Gilman, Organic Chemistry, 1, 761-768 (1938); В. Гюккель, Теоретические основы органической химии, т. I.
- (2) Stieglitz, J. Am. Chem. Soc., 36, 280 (1914); 44, 407 (1922); Stieglitz u. Peterson, Berichte, 43, 782 (1910); Peterson, J. Am. Chem. Soc. 49, 325 (1911);
- (3) Lachman, J. Am. Chem. Soc., 46, 1477 (1924); 47, 260 (1925).
- (4) Beckman, Berichte 19, 988 (1886).
- (5) Wallach u. Hofman, Lieb. Ann. 184, 79 (1876); Gerhardt, ibid 108, 217 (1868).
- (6) Бродский и Скарре, Журнал физич. химии, 12, 451 (1939).
- (7) Демиденко, Журнал физич. химии, 14, 380 (1940).
- (8) Бродский, Скарре, Донцова и Слуцкая, Журнал физич. химии, 10, 71 (1938); Бродский, Радченко и Смоленская, там же 13, 1494 (1938); Демиденко, там же см. 17.
- (9) Linder u. Wirtz, Berichte, 70, 1025 (1937); Unterzaucher u. Burger, ibid. 70, 1392 (1937).

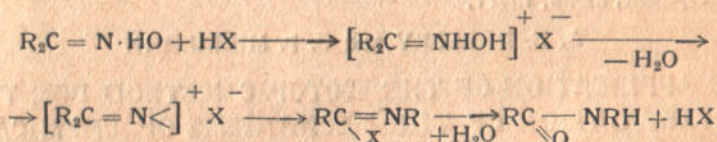


## ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 1. МЕХАНИЗМ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

#### Р Е З Ю М Е

Механизм перегруппировки кетоксимов в анилиды в присутствии пятихлористого фосфора и других водоотнимающих веществ остается невыясненным, несмотря на ряд посвященных ему исследований (1). В ряде работ предполагается образование промежуточных соединений, как, например, в известной схеме Штиглица (2), согласно которой перегруппировка идет через стадии дегидратации и гидратации первоначально образующейся соли замещенного аммония:



В других, преимущественно более новых работах, перегруппировку приписывают непосредственному внутримолекулярному перемещению электронов и связанных с ними атомов и групп, или же перераспределению связей без образования промежуточных соединений. К ним примыкает схема Лечмена (3).

Для выяснения роли воды в бекмановской перегруппировке было проведено превращение бензофенонксима в бензанилид под действием пятихлористого фосфора и затем — воды, обогащенной тяжелым кислородом до избыточной плотности в 118, 109 и 98 γ (в трех опытах) за счет последнего. Эта вода получалась описанным ранее (4) способом: фракционированием обыкновенной воды в многотарелочной вращающейся колонке, электролитическим разложением тяжелой фракции и рекомбинацией ее кислорода с обыкновенным водородом.

Образовавшийся бензанилид выделялся и тщательно очищался, после чего его кислород превращался в воду путем гидрирования при 360° и 160 ат над сернистым молибденом. Вода из анилида имела в трех опытах избыточную плотность в 110, 102 и 98 γ, что в пределах точности примененного микрофлотационного метода (5) (до 5—10γ) совпадало с избыточной плотностью первоначальной воды. Так как вторичный изотопный обмен между бензанилидом и водой исключается, то полученный результат достоверно указывает на происходящую при перегруппировке замену кислорода кетоксима на кислород воды. Это согласуется, например, со схемой Штиглица и противоречит схеме Лечмена или механизмам, предполагаю-



щим непосредственную внутримолекулярную перегруппировку без промежуточного отнятия-присоединения кислорода.

Во избежание вторичной реакции между бензанилидом и пятихлористым фосфором, которая через промежуточное образование имидхлорида могла бы вести к внедрению тяжелого кислорода в бензанилид, перегруппировка велась при  $-15^{\circ}$ . Отсутствие такой вторичной реакции было подтверждено тем, что бензанилид с  $\text{PCl}_5$  при этой температуре, после обработки тяжелой водой, имел кислород нормального изотопного состава. В этих же условиях ацетанилид дает воду со значительно повышенной плотностью, так что изучение перегруппировки ацетофеноноксима изотопным методом пришлось оставить.

Не было также обмена кислородных атомов между бензанилидом и тяжелой водой за 10—15 суток при  $+20^{\circ}$  как в отсутствие, так и в присутствии  $\text{PCl}_5$ .

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского.  
Днепропетровск, июнь, 1941 г.

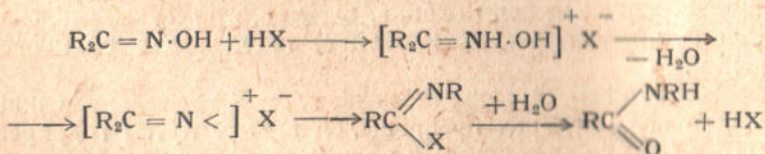
A. E. BRODSKY and G. P. MIKLUKHIN

## THE APPLICATION OF THE ISOTOPIC METHOD FOR THE INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF CHEMICAL REACTIONS

### I. THE MECHANISM OF THE BECKMANN'S REARRANGEMENT

#### SUMMARY

The mechanism of rearrangement of ketoximes into anilides in the presence of phosphorus pentachloride and other dehydrating substances remains not clear in spite of a number of researches devoted to it (1) Some works suppose forming of intermediate compounds as, for example, in the well known scheme of Stieglitz (2) according to which the rearrangement goes through the steps of dehydration and hydration of primarily formed salt of the substituted ammonium:



In others, mostly more modern works, [for example Lachman (3)] the rearrangement is ascribed directly to an intermolecular shifting of electrons and atoms or groups connected with them, or to a rearrangement of bonds without any formation of intermediate compounds.

To make the role of water in Beckmann's rearrangement clear a conversion of bensophenoxime into bensanilide in the presence of phosphorus pentachloride was made and then water enriched with heavy oxygen up to a surplus density of 118, 109, and 98  $\gamma$  (in three



experiments) on account of the last one. This water was received by the above described method: by fractioning ordinary water in a multi-plate turning column, then an electrolytic decomposition of the heavy fraction and its recombination with ordinary hydrogen (4).

The formed benzanilide having been isolated and carefully purified, its oxygen turned into water by hydration at  $360^{\circ}$  and 160 atm. over molybden sulphide. The water received from anilide in three experiments had an extra density of 110, 102 and 98  $\gamma$ , what within the range of accuracy of the applied microfloating method (5) (up to 5–10 $\gamma$ ) coincided with the extra density of the primary water. As the secondary isotopic exchange between benzanilide and water is excluded, the result received shows truly that a replacement of the ketoxime oxygen by the oxygen of water takes place at the rearrangement. This agrees, for example, with the scheme of Stieglitz and contradicts the Lachmann's scheme or to any mechanism supposing a direct intermolecular rearrangement without an intermediate substraction — addition of oxygen from and to water.

To avoid a secondary reaction between benzanilide and phosphorus pentachloride, which through an intermediate formation of imidchloride could lead to the entering of heavy oxygen into benzanilide, the rearrangement was carried out at  $-15^{\circ}$ .

The absence of a secondary reaction of this kind proved by that at this temperature benzanilide with  $PCl_5$  in the presence of heavy water contained oxygen of a normal isotopic composition. In these conditions acetanilide gives water with a considerably increased density what made us give up studying the rearrangement of acetanilide by isotop method.

There also was no exchange of oxygen atoms between benzanilide and heavy water during 10–15 days at  $20^{\circ}$  as well in the absence as in the presence of  $PCl_5$ .

#### References

- (1). Blatt, Chem. Review, 12, 215 (1933); GILMAN, Organic Chemistry, I, 761-768 (1933).
- (2). Stieglitz, J. Am. Chem. Soc., 36, 280 (1914); 44, 407 (1922); Stieglitz u. Peterson, Berichte, 43, 782 (1910); PETERSON, J. Am. Chem. Soc., 46, 325 (1911).
- (3). Lachman, J. Am. Chem. Soc., 46, 1477 (1924); 47, 260 (1925).
- (4). Brodsky a. Scarre, Acta Physicochim. URSS, 10, 729 (1939).
- (5). Brodsky, Scarre, Donzova a. Slutzkaya, Acta Physicochim. URSS, 7, 611 (1937); Demidenko, *ibid.*, Brodsky, Radchenko a. Smolenskaja, *Ibid.*, 13, 145 (1940).

L. Pissarjevsky's Institute of  
Physical chemistry.  
Dniepropetrovsk, June 1941.

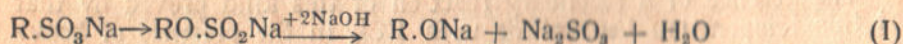


## ЗАСТОСУВАННЯ ІЗОТОПНОГО МЕТОДУ ДО ВИВЧЕННЯ МЕХА- НІЗМІВ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### II. МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ЛУЖНОГО ТОПЛЕННЯ

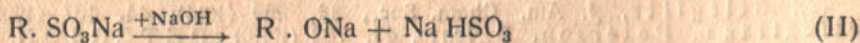
Вивчення механізму технічно важливих реакцій лужного топлення було предметом лише невеликої кількості досліджень, результати яких можна звести до двох альтернативних схем.

За Бухерером (1), сіль сульфокислоти спочатку перегрупується в ефір сірчатої кислоти, який потім при дії лугу розщеплюється на фенолят і сульфат:



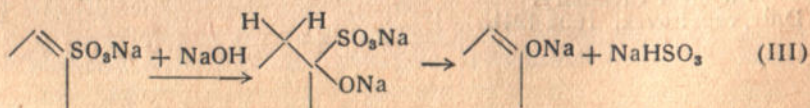
При цьому у феноляті повинен зберегтися той же кисень, що і в сульфосолі. Це впливає з результатів, одержаних Полян'ї і Цабо (2) для омилення амілоцетового ефіру і Робертсом і Юрі (3) для етерифікації метилового спирту бензойною кислотою, де було показано, що у ефірі зв'язок розривається і утворюється зв'язок між кислородним атомом спиртової рештки і карбонільною групою кислоти. До того ж результату приводить і вивчення реакцій ацелювання етилового спирту оцетовим ангідридом (4).

На думку інших авторів, утворення феноляту йде шляхом безпосереднього заміщення  $SO_3Na$ -групи на  $ONa$ -групу лугу:



При цьому кисень з сульфосолі повинен відщеплюватися з сірчато-кислим натрієм, а до феноляту повинен входити кисень з лугу.

Ворожцов (5) деталізує цей механізм таким чином, що спочатку група  $ONa$  і водень лугу приєднуються по місцю подвійного зв'язку, після чого відщеплюється  $NaHSO_3$ , і подвійний зв'язок знову замикається. Наприклад:



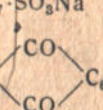
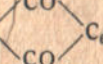
Цей механізм схожий з тим, який був запропонований Віландам та ін. (6) для сульфурування і нітрування етилену, бензолу і інших вуглеводнів.



Для вибору між механізмами (I) і (II) було пророблено лужне топлення натрієвих солей бензол-сульфокислоти,  $\beta$ -нафталінсульфокислоти і  $\beta$ -антрахінонмоносульфокислоти з їдким натрієм, збагаченим важким киснем. Він одержувався розчиненням металічного натрію у воді, вільній від надлишка дейтерію, з надлишковою щільністю в 157  $\gamma$  за рахунок  $O^{18}$ . Як видно з табл. 1, у всіх трьох

Таблиця 1

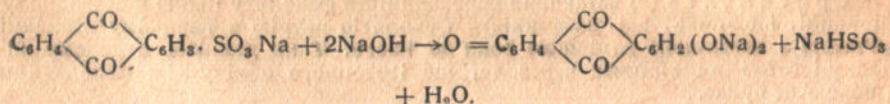
Лужне топлення з  $NaO^{18}H$ , одержаним з води з надлишковою щільністю в 157  $\gamma$

Сульфосіль	Взято г		Одержано г R·ONa	Вихід %	Одерж. г води при топленні	Надлишкова щільність води в $\gamma$	
	R·SO <sub>3</sub> Na	NaOH				при реакції	з феноляту
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·SO <sub>3</sub> Na . . . . .	65,0	28,9	33,4	79	5,1	125	125
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·SO <sub>3</sub> Na . . . . .	88,0	37,0	42,6	80	6,5	115	127
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·SO <sub>3</sub> Na . . . . .	87,5	30,4	51,4	82	5,5	128	122
 . . . . .	115,0	40,0	66,5	80	7,1	121	131
 . . . . .	77,5	30,0	55,4	79	6,3	75	127

випадках вода, одержана з кисню феноляту, мала надлишкову щільність у 122—131  $\gamma$ , себто цей кисень мав ізотопний склад, близький до ізотопного складу кисню з луку. Такий результат виключає схему (I) Бухерера і перебуває в згоді зі схемою (II), або тією чи іншою її різновидністю, наприклад, схемою (III) Вержова, на користь якої її автор наводить ряд переконливих доводів.

Відсутність істотного обміну кисневих атомів між дослідженими сульфосолями або фенолятами і водою при наявності луку, а також твердим NaOH в умовах ведення реакції було встановлено спеціальними дослідями (табл. 2). Відсутність помітного обміну кисневих атомів між гідроксилами фенолів, спиртів і т. ін. і водою встановлюється літературними даними (7). Причина дещо підвищеної щільності води з кисню феноляту, порівнюючи з початковою водою, застосованою для виготовлення NaOH, окремо не вивчалася. Мабуть, це треба приписати невеликому, повільному обмінові між фенолятом і рештою продуктів реакції. Обмін між киснем води і NaHSO<sub>3</sub> йде досить далеко, і йому слід приписати підвищену щільність води, яка звільняється при реакції лужного топлення (табл. 2.).

Окремо слід спинитися на реакції лужного топлення з натрієвою сіллю  $\beta$ -антрахінон-моносульфокислоти:





## Обмін кисневих атомів між фенолятами, водою і NaOH

С у м і ш	t°	час (год)	Взято г				Щільність води в γ		
			R·ONa	H <sub>2</sub> O	NaOH	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	по- чатк.	кін- цев.	обчис. для повн. обміну
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·ONa + H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> . . . . .	310°	$\frac{1}{2}$	42,6	6,5	—	—	157	150	79
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·ONa + H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> . . . . .	310°	$\frac{1}{2}$	43,3	6,4	—	—	*	151	67
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (ONa) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>18</sup>	170°	20	38,1	6,0	—	—	*	145	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·ONa + NaO <sup>18</sup> H . . . . .	310°	$\frac{1}{2}$	58,0	—	—	—	*	162	83
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$ C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (ONa) <sub>2</sub> + NaO <sup>18</sup> H	170°	20	72,0	—	20,0	—	*	164	84
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>18</sup> . . . . .	170°	20	—	6,0	20,0	36,0	*	114	44

Коли б у цій реакції другий вуглець ароматичного кільця окислявся за рахунок кисню повітря або шляхом внутрімолекулярного перегрупування, то надлишкова щільність води з кисню алізарату не могла б перевищувати половину надлишкової щільності початкової води, себто коло 80 γ. Встановлена надлишкова щільність у 127 γ вказує на те, що окислення другого вуглецю йде за рахунок приєднання групи ONa з луку.

## Деталі дослідів

Важкий NaO<sup>18</sup>H, одержаний з металічного натрію і важкої води з майже подвоєним проти норми вмістом важкого кисню, мав у собі в твердому вигляді 1,8% карбонату.

Реакція лужного топлення проводилась у нікельованому латунному циліндрі, до якого був приєднаний холодильник для конденсації утворюваної водяної пари. Стоплення солей бензол-і β-нафталін-сульфакислот з лугом велось на протязі 20 хвил. при 320° без додавання води. Стоплення солі β-антрахінон-моносульфокислоти з лугом велось без додавання окислювачів на протязі 20 год. при 170°. Продукт реакції вилузувався гарячим піридином, в якому всі три феноляти досить добре розчиняються<sup>1</sup>, а решта компонентів ступу не розчиняється. Після охолодження розчину фенолят випадає з нього в кристалічному вигляді.

Ізотопний аналіз. Гідридування C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·ONa і C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·ONa на титрованому нікелевому каталізаторі не давало задовільних наслідків. Тому була застосована така методика для перетворення кисню феноляту у воду. Фенолят розтоплювався і оброблявся на протязі 7—8 год. газоподібним хлористим воднем. Одержаний фенол потім переганявся з цинковим пилом після кип'ятіння з ним на протязі 5—6 годин у колбі з зворотним холодильником. Таким чином кисень з феноляту переходив в окис цинку, який від-

<sup>1</sup> Ерленмелер (8) встановив нерозчинність феноляту калію в безводному піридині. Можливо, що розчинність фенолятів натрію в гарячому піридині зв'язана з невеликою домішкою води до нього. Така домішка в даному випадку істотно не впливає через те, що ізотопного обміну між фенолятами і водою не буває.



творювався у струмі сухою хлористого водню на протязі 3 год при 450°. Одержана вода нейтралізувалася металічним натрієм і потім, після ретельної очистки, її щільність вимірювалася звичайним флотажним методом (7) з точністю до 3 γ.

Утворення антрахінону без домішки антрацену при відтворенні алізарату цинковим пилом було стверджено якісною реакцією і точкою топлення.

Ізотопний обмін. У дослідях обміну між фенолятами і  $\text{NaO}^{18}\text{H}$  сплавлювались тверді компоненти, після чого фенолят екстрагувався гарячим піридином, а кисень з  $\text{NaOH}$  перетворювався в воду, щільність якої вимірювалася, шляхом обробки розтопленого лугу струмом сухою хлористого водню. Обмін між водою і сірчатою натрієм вивчався, як звичайно, розчиненням солі у важкій воді і наступною її відгонкою. Обмін між фенолятами і водою вівся в запаяних скляних ампулах.

## Висновки

1. Встановлено на прикладах лужного топлення натрієвих солей бензол-сульфокислоти, β-нафталін-сульфокислоти і β-антрахінон-моносулфокислоти з гідроокисом натрію, збагаченим важким киснем, що утворення фенолятів відбувається шляхом заміщення  $\text{SO}_3\text{Na}$ -групи на  $\text{ONa}$ -групу лугу (схема II) без попереднього перегрупування сульфосоли в ефір сірчатої кислоти (схема (I) Б у х е р е р а). Дуже ймовірний детальний механізм, запропонований В о р о ж ц о в и м (схема III).

2. Окислення другого атома вуглецю в ароматичному кільці антрахінону відбувається шляхом приєднання  $\text{ONa}$ -групи з лугу, а не за рахунок кисню повітря або внутрімолекулярного перегрупування.

3. Встановлено ізотопний обмін атомів кисню між водою і сірчатою натрієм у лужному середовищі за 20 год. при 170°.

4. Встановлена відсутність значного ізотопного обміну у  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{ONa}$  і  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{ONa})_2$  з твердим  $\text{NaOH}$  і з водою за 20 год. при 170°.

Висловлюю подяку акад. А. І. Бродському, в лабораторії якого виконана праця, за постійну допомогу, проф. Н. І. В о р о ж ц о в у і доцентів Е. С. В а с с е р м а н у за цінні поради.

Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Пісаржевського,  
Дніпропетровськ,  
червень 1941 р.

И. А. МАКОЛКИН

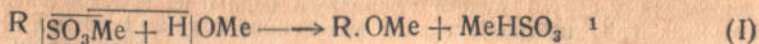
## ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

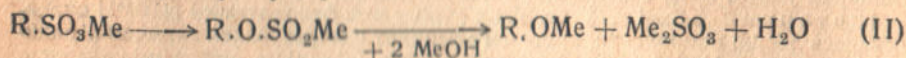
#### РЕЗЮМЕ

Реакция получения фенолятов сплавлением сульфосолей со щелочью может идти или путем непосредственного замещения группы  $\text{SO}_3\text{Me}$  на группу  $\text{OMe}$  щелочи:





или, как предполагает Бухерер (1), через предварительную перегруппировку сульфосоли в соль кислого эфира:

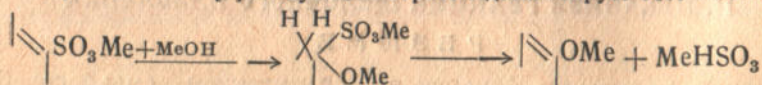


В первом случае в фенолят переходит кислород из щелочи, а во втором в нем должен оставаться кислород из сульфосоли, так как согласно исследованиям Поляньи и Цабо, Робертса и Юри, Ингольда и др. (2, 3) при омылении сложных эфиров и этерификации спиртов, связь у эфиров образуется и разрывается между кислородным атомом спиртовой группы и карбоксильной группой кислоты.

Для выбора между обеими схемами было проведено щелочное плавление натриевых солей бензол-сульфокислоты (за 20 мин. при 360°), β-нафталин-сульфокислоты (тоже) и β-антрахинон-моносулфокислоты (за 20 час. при 170°) с гидроксидом натрия, обогащенной тяжелым кислородом, которая получалась растворением металлического натрия в воде с избыточной плотностью в 157 γ за счет O<sup>18</sup>. Полученные феноляты выщелачивались из плава горячим пиридином, перекристаллизовывались и превращались в фенолы обработкой сухим хлористым водородом. Кипячением с цинковой пылью кислород фенолов переводился в окись цинка, а затем, после обработки последней хлористым водородом, — в воду. Последняя имела в шести опытах избыточную плотность от 122 до 131 γ, что близко к избыточной плотности воды, примененной для получения тяжелой щелочи. Таким образом, при щелочном плавлении кислород сульфосоли замещается в феноляте кислородом щелочи. Это отвечает схеме (I) или ее варианту, предложенному Ворожцовым, и противоречит схеме (II).

Особыми опытами было установлено отсутствие изотопного обмена атомов кислорода между всеми тремя сульфосолями и водой в присутствии NaOH, а также между фенолятами и водой или твердым NaOH в указанных выше условиях реакции щелочного плавления. Отсутствие обмена в гидроксиле спиртов, фенолов и проч. было установлено также и другими авторами (4). Небольшому медленному обмену между фенолятами и остальными продуктами реакции можно приписать несколько пониженную, по сравнению с первоначальной водой, плотность воды из кислорода фенолята. Если бы такой обмен даже доходил до конца, то избыток плотности воды из фенолята не мог бы превосходить 60 γ.

<sup>1</sup> Ворожцов [5] следующим образом детализирует этот механизм:



что сходно с механизмом Виланда и пр. [6] для сульфурования и нитрования углеводов через присоединение-отщепление по месту двойной связи.



Второй атом углерода в ароматическом кольце ализарата окисляется кислородом из щелочи, а не кислородом воздуха, окислителя или самого антрахинона, так как тогда избыточная плотность воды из кислорода фенолята не могла бы превосходить половины первоначальной, то-есть, около 80 γ.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского.  
Днепропетровск, июнь 1941.

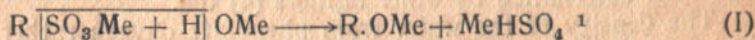
I. A. MAKOLKIN

## THE APPLICATION OF THE ISOTOPIC METHOD FOR THE INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF CHEMICAL REACTIONS

### II. THE MECHANISM OF THE REACTION OF ALKALI FUSION

#### S U M M A R Y

The reaction of obtaining phenolates with the fusion of sulphonic salts with alkali can proceed either by way of immediate substitution of the  $\text{SO}_3\text{Me}$  group for the  $\text{OMe}$  group of alkali:

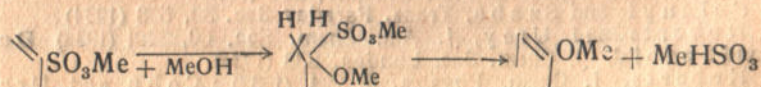


or, as it is suggested by Bucherer (1), by a preliminary rearrangement of the salt of sulphonic acid into ether of sulphurous acid:



In the first case the oxygen from alkali passes into the phenolate and in the second case there must remain in the phenolate the oxygen from sulphonic salt, as, according to the investigations of Polany and Szabo, Roberts and Urey, Ingold et al. (2, 3) on the saponification of esters and esterification of alcohols, the bond in esters

<sup>1</sup> Voroshzov (5) detalizes this mechanism in the following way:



which is similar to Wieland's et al. (6) mechanism for sulphonation and nitration of hydrocarbons by way of addition-elimination to the place of dou-



is forming and breaking between the oxygen atom of the alcohol group and the carbonyl group of acid.

In order to choose between these two schemes there has been carried out an alkaline fusion of sodium salts of benzene-sulphonic acid (during 20 min. at 360°),  $\beta$ -naphthalene-sulphonic acid (also) and  $\beta$ -antrachinon-monosulphonic acid (during 20 hours at 170°), with sodium hydroxide enriched with heavy oxygen, which was obtained by dissolving metallic sodium in water with a 157  $\gamma$  excess of density on account of O<sup>18</sup>. The phenolates obtained had been leached from the fusion by means of hot pyridine, had been recrystallized and transformed into phenols by treatment with dry hydrogen chloride. By boiling with zinc dust the oxygen of the phenols transgressed into zinc oxide, and then, after the treatment of the latter with hydrogen chloride into water. The latter had in six tests an excess of density from 120 to 131  $\gamma$ , which is approximate to the excess of density of the water applied for obtaining heavy alkali.

Consequently at alkaline fusion the oxygen of the sulphonic salt is substituted in the phenolate by alkali oxygen. This corresponds to scheme (I) or to its modification, proposed by Voroshzov and contradicts scheme (II).

The absence of isotopic exchange of oxygen atoms between all three sulphonic salts and water in presence of NaOH, as well as between the phenolates and water or the solid NaOH in the above-mentioned condition of the reaction of alkali fusion has been proved by special experiments.

The absence of exchange in the hydroxyl of alcohols, phenols etc. has been determined by other authors (4) too.

The density of the water from phenolate oxygen rather decreased in comparison to the initial water, can be ascribed to an slow exchange between the phenolates and other products of reaction. If such an exchange even was complete, the excess of density of the water from the phenolate could not surpass 60  $\gamma$ .

The second carbon atom in the aromatic ring of alyzarate is oxidized by the oxygen from alkali and not by the oxygen of the air, of the oxidizer or of the antrachinon itself, whereas in this cases the surplus density of the water from phenolate oxygen could not surpass a half of the initial one, i. e. approximately 80  $\gamma$ .

L. Pissarjevsky's  
Institute of Physical Chemistry  
Dnepropetrovsk, June 1941.

#### References

- (1). Bucherer, *Lehrb. d. Farbenchemie*, 220 (1921)
- (2). Polanyi and Szabo, *Trans. Faraday Soc.* 30, 508 (1934)
- (3). Roberts and Urey, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2391 (1938) Datta, Day and Ingold, *J. Chem. Soc. London*, 838 (1933)
- (4). Roberts, *J. Chem. Physics*, 6, 294 (1938); Cohn and Urey, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 679 (1938); Koizuma and Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 13, 463, 607 (1938)
- (5). Voroshzov sn., *Isv. Acad. Nauk URSS, Chimitsh. Otd.* 1, 110 (1938)

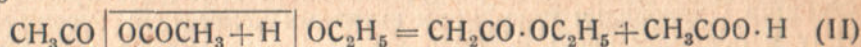
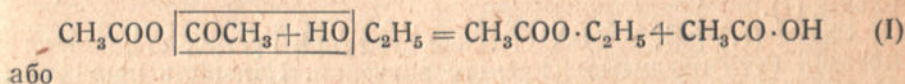


Академік А. І. БРОДСЬКИЙ і наук. співр. Н. І. ДІДУСЕНКО

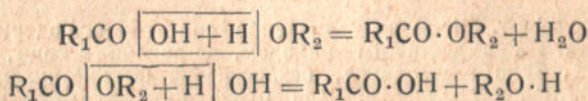
## ЗАСТОСУВАННЯ ІЗОТОПНОГО МЕТОДУ ДО ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### ІІІ. МЕХАНІЗМИ РЕАКЦІЇ АНГІДРИДІВ КИСЛОТ ЗІ СПІРТАМИ

Як і для етерифікації кислоти спиртом або омилення складних ефірів (I), для реакції між ангідридами кислот і спиртами можливі два альтернативні механізми. Наприклад, ацилювання етилового спирту оцетовим ангідридом може бути відображене такими схемами, де точками зазначені місця утворення зв'язків:



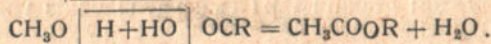
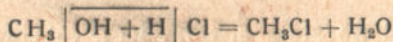
Аналогія з іншими реакціями недостатня для однозначного вибору між обома цими схемами. Механізми реакцій етерифікації й омилення були з певністю з'ясовані за допомогою важкого ізотопу кисню можуть бути відображені такими схемами:



У схемі (II) зв'язки рвуться в спирті і утворюються в ефірі в тих же місцях, як при етерифікації й омиленні, але в кислоті зв'язок утворюється в іншому місці, ніж при омиленні. Навпаки, схема (I) відповідає механізмам омилення і етерифікації для кислоти, але суперечить їм для ефіру<sup>1</sup>.

З другого боку, місце розриву зв'язку в спирті за схемою (II) таке ж, як і при реакції хлорангідридів кислот зі спиртами, утво-

<sup>1</sup> Поводження спирту при етерифікації теж не завжди однакове, наприклад:





рення амідів кислот і омилення дитіоефірів<sup>2</sup>, для яких можлива лише одна схема:



Для вибору між схемами (I) і (II) було проведене ацилювання оцетовим ангідридом етилового спирту з підвищеним вмістом важкого кисню, одержаного фракціонуванням звичайного зневодженого спирту в тій же багатотарілочній колонці, яка служила в попередніх роботах для фракціонування води.

Ефір, що утворювався при реакції, очищався і потім гідрирувався воднем нормального ізотопного складу. Одержана вода, яка містила кисень з ефіру, мала вдвоє більшу надлишкову щільність, ніж надлишкова щільність води, одержаної при гідрируванні спирту, застосованого для реакції ацилювання. Таким чином, з обох кисневих атомів ефіру один належав напочатку ангідридові, а другий — спиртові. Через те, що побічний обмін атомів кисню між важким спиртом і ефіром або кислотою виключається, — одержаний результат однозначно свідчить на користь схеми (II) і проти схеми (I).

Схема (II) дає, звичайно, лише сумарний процес, стадії якого повинні бути предметом окремого вивчення. Наявність проміжних ступенів і утворення проміжних активних комплексів оксонієвого типу в подібних реакціях були доведені з допомогою дейтерію і кінетичних досліджень у працях Бонгефера, Рейтца, Інгольда, Робінзона, Педерсена та ін (2).

#### Деталі дослідів

Важкий спирт. Після невдалих спроб синтетичного одержання спирту достатньої чистоти і з достатнім виходом, виходячи з води, збагаченої важким киснем<sup>3</sup>, було застосоване, безпосереднє фракціонування звичайного спирту в 98,5° за Траллесом. Для цього була застосована описана раніше фракційна колонка (3), яка служила для одержання води, збагаченої важким киснем, з деякими змінами у допоміжному устаткуванні (рис. 1). Порція спирту в 39 л була вміщена до бутля (4), з якого через менший бутель (5) і регулювальний вентиль (10) вона вступала до теплообмінювача (8) колонки (1) з швидкістю 800 см<sup>3</sup> на годину. Пара легкої фракції конденсувалася в холодильниках (6), конденсат збирався в циліндрах (11), звідки він двічі на годину повертався до бутлей (4). Рештки парів після конденсації в холодильнику (7) також повертались до бутля (4). Таким чином здійснювалась безперервна циркуляція спирту через теплообмінювач. Важка фракція збиралася в кип'ятильнику (2), в якому підтримувався постійний рівень, що відповідає об'ємові у 250 см<sup>3</sup>. Фракціонування велося при тисненні 1/2 ат, підтримуваному масляним насосом (9) і вентилям (8).

<sup>2</sup> Аналогія тіоспиртів і тіоефірів зі спиртами й ефірами непереконлива.

<sup>3</sup> Були випробувані: реакція Грін'єра, гідроліз уротропіну, гідроліз діазометану і реакція йодистого тетраетіламонію з лугом.



Після 72 год. безперервної праці була відібрана перша порція (А) важкої фракції в  $\frac{1}{4}$  л. Після дальших 48 год. була відібрана така ж порція (В).

Ізотопний аналіз. Для визначення ізотопного складу кисню з спирту і з продуктів реакцій, вони піддавались гідрируванню воднем на торированному нікелевому каталізаторі, і щільність одержаної води вимірювалась раніш описаним флотажним методом з точністю до 1—2  $\gamma$ .

Для гідрирування спирту пара його пропускалася послідовно через три трубчаті печі зі швидкістю 2,5 см<sup>3</sup>/год. Швидкість струму водню була 3 см<sup>3</sup>/год. Каталізатор відтворювався в самих печах струмом сухого водню при 400° (4). Температура в печах при гідрируванні була 650°, 400° і 400°. Після другої і третьої печі (яка служила для вивершення гідрирування решток, що проскочили через перші дві печі) вода вловлювалась виморожуванням. Старанно очищена вода, одержана після гідрирування, розкладалась електролізом, і її кисень рекомбінувався з воднем нормального ізотопного складу. Одержана після цього вода мала надлишкову щільність за рахунок самого лише важкого кисню.

Ефір, одержаний після ацилювання, відділявся від оцетової кислоти і спирту відгонкою над натрієм. Гідрирування його велося тим же шляхом, однак при 1000° і з добавкою платинованого кварцу в першій печі.

У трьох дослідах ефір давав воду з надлишкової щільністю 39, 36 і 37  $\gamma$ , що точно дорівнює половині надлишкової щільності води з застосованого спирту фракції (А): 72, 75 і 73  $\gamma$  (фракція (В) дала 69  $\gamma$ ).

Для контролю були піддані гідрируванню звичайний спирт і одержаний з нього ефір. Вони дали воду з надлишковою щільністю 2,5 і 1  $\gamma$ .

Реакція ацилювання. Стехіометрична кількість оцетового ангідриду і спирту змішувалась на холоді. В одному досліді ця суміш кип'ятилася 1 год. з зворотним холодильником і нейтралізувалась металічним кальцієм; після цього від неї відганявся ефір. У двох інших дослідях суміш вливалась до колби з стехіометричною кількістю кальцію і нагрівалася до 70° для початку реакції. У дальшому доводилося охолоджувати через те, що нейтралізація оцетової кислоти давала значне нагрівання.

Оцетовий ангідрид був цілковито сухим і вільним від оцетової кислоти.

## Висновки

1. Реакція ацилювання етилового спирту оцетовим ангідридом відбувається за схемою (II), згідно з якою зв'язок в спирті розривається і зв'язок в ефірі утворюється в тих же місцях, як при етерифікації спирту кислотами або при омиленні складних ефірів,

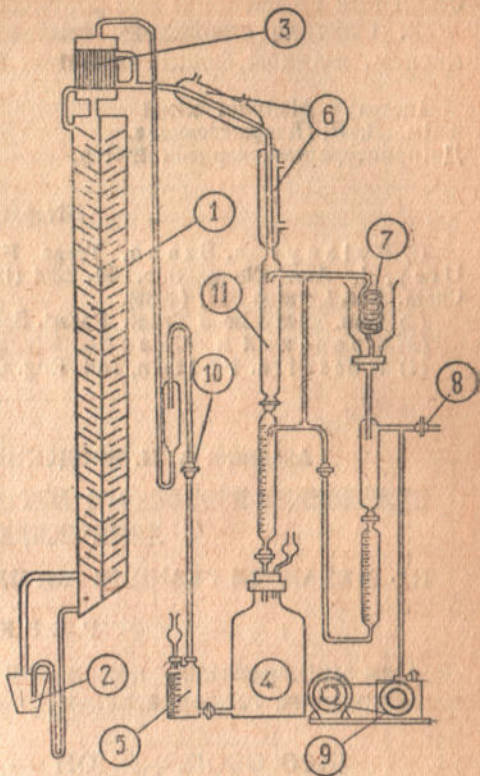


Рис. 1



але зв'язок у кислоті утворюється в іншому місці, ніж він утворюється при омилюванні або розривається при етерифікації.

2. Описано одержання етилового спирту, збагаченого важким киснем, шляхом фракціонування звичайного спирту.

Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Пісаржевського.  
Дніпропетровськ, червень 1941 р.

#### Література

(1) Polanyi a. Szabo, Trans. Farad. Soc. **30**, 508 (1934); Roberts a. Urey, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2391 (1938); Datta, Day a. Ingold, J. Chem. Soc. London 838, (1939).

(2) Див. дискусію в Trans. Farad. Soc., **34**, 229—264 (1937).

(3) Бродский и Скарре, Журнал физической химии, **13**, 451 (1939).

(4) Russel a. Fulton, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 384 (1933).

Академик А. И. БРОДСКИЙ и Н. И. ДЕДУСЕНКО

### ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

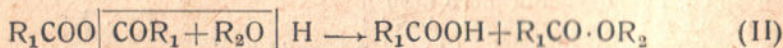
#### III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АНГИДРИДОВ КИСЛОТ СО СПИРТАМИ

#### РЕЗЮМЕ

Для ацилирования, как и для этерификации кислот спиртами возможны две альтернативные схемы:



или



Для выбора между обеими схемами аналогия с другими реакциями недостаточна. Схема (I) отвечает месту разрыва и образования связей у кислоты, но не у спирта или у эфира при этерификации и омылении эфиров; наоборот, схема (II) отвечает ему для спирта и эфира, но не для кислоты. С другой стороны, схема (II) отвечает месту разрыва связей у спирта при реакции хлорангидридов кислот со спиртами, месту разрыва связей у эфиров при образовании амидов кислот и месту разрыва связей у дитиоэфиров при их омылении (если аналогия между тиоспиртами и тиоэфирами со спиртами и эфирами вообще законна).

Для выбора между обеими схемами было проведено ацилирование тяжелого этилового спирта уксусным ангидридом. После ряда неудачных попыток получения спирта, обогащенного тяжелым кислородом, с достаточным выходом, исходя из тяжелой воды, было предпринято непосредственное фракционирование 30 л 98,5°-ого спирта в описанной ранее (2) колонке при давлении 1/2 ат. За 130 час. было получены две тяжелые фракции по 250 см<sup>3</sup> каждая, ки-



Образующийся после реакции эфир отгонялся из смеси, нейтрализованной металлическим натрием, очищался и подвергался гидрированию в медленном токе сухого водорода над торированным никелем при 600° (4). Плотность воды, получавшейся при гидрировании, определялась обычным флотационным методом с точностью до 1—2 γ. Таким же путем находился изотопный состав тяжелого спирта.

В трех опытах эфир давал воду с избыточной плотностью 39, 36 и 37 γ, то-есть, точно равную половине избыточной плотности воды из кислорода спирта.

Этот результат достоверно подтверждает схему (II) и опровергает схему (I). Конечно, схема (II) дает лишь суммарный результат реакции, детали которой должны быть дополнительно изучены. Возможность промежуточных ступеней с образованием активного комплекса оксониевого типа весьма вероятно, как показал кинетический анализ ряда реакций с участием дейтерия в работах Бонгефера, Рейца, Вильсона, Ингольда, Педерсена и др. (3).

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского.  
Днепропетровск, июнь 1941 г.

A. E. BRODSKY and N. I. DEDUSSENKO

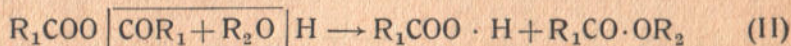
## THE APPLICATION OF THE ISOTOPIC METHOD FOR THE STUDY OF THE MECHANISMS OF CHEMICAL REACTIONS

### III. THE MECHANISM OF REACTION OF ACID ANHYDRIDES WITH ALCOHOLS

For acylation, as well as for etherification of alcohols by means of acids two alternative schemes are possible:



or



In order to choose between the two schemes an analogy with other reactions is insufficient. Scheme (I) responds to the rupture place and to the formation place of bonds with acid, but not with alcohol or ester at esterification or saponification of ester. On the other hand, scheme (II) responds to the rupture place of bonds in alcohol at the reactions of chloranhydrides of acids with alcohols, to the rupture place of esters at the formation of alkaline esters, to the rupture place in dithioesters at their saponification (if the analogy between thioalcohols and thioesters with alcohols is altogether legal).

For choice between both schemes an acylation of heavy ethyl alcohol with acetic anhydride has been performed. After a set of unsuccessful essays of obtaining alcohol enriched by heavy oxygen with a



sufficient yield, issuing from heavy water, a direct fractionation of 30 l of 98,5° alcohol in the column previously described (2) at  $\frac{1}{2}$  at pressure has been undertaken. In 120 hours two heavy fractions, 250 cm<sup>3</sup> each, were obtained, the oxygen of which yielded after hydration water with surplus density of 96 and 73γ. For acylation the second portion has been used.

The ester formed after the reaction has been distilled from the mixture neutralized by metallic sodium, purified and was undergoing to hydration in a slow flow of dry hydrogen over thorated nickel catalyst at 600° (4). The density of the water obtained from hydration has been measured by the usual flotation method with an accuracy up to 1—2γ. In the same way the isotopic composition of the heavy alcohol has been found too.

In three experiments the ester yielded water with a surplus density of 39, 36 and 37γ, that is precisely equal to half of the surplus density yielded by alcohol oxygen.

This result authentically proves scheme (II) and disproves scheme (I), of course scheme (II) gives but a summary result of the reaction, the details of which are to be supplementary studied. A possibility of intermediate steps, as the formation of an active complex of the oxonium type, is quite possible as it has been showed by the kinetic analysis of a set of reactions with the participation of deuterium in the papers of Bonhoeffer, Reitz, Wilson, Ingold, Pedersen and others (3).

L. Pissarjevsky's  
Institute of Physical Chemistry.  
Dnepropetrovsk, June 1941.

#### References

- (1) Polanyi a. Szabo. Trans. Faraday Soc. 30, 508 (1934). Roberts a. Urey. J. Am. Chem. Soc. 60, 2391 (1938). Datta, Day and Ingold. J. Chem. Soc. London 838 (1939).
  - (2) Brodsky and Scarre. Acta Physiochim. U. R. S. S. 10, 729 (1939).
  - (3) Discussion on the Kinetics of Chemical Reactions. Trans. Faraday Soc. 34, 229-264 (1937).
  - (4) Russel and Fulton Ind. Eng. Chem Analyt. Ed. 5. 384 (1933).
-

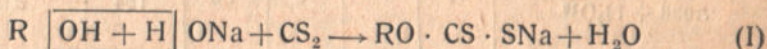


Канд. хім. наук І. А. МАКОЛКІН

## ЗАСТОСУВАННЯ ІЗОТОПНОГО МЕТОДУ ДО ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

### IV. РЕАКЦІЯ КСАНТОГЕНУВАННЯ, РЕАКЦІЯ МЕРСЕРИЗАЦІЇ ЦЕЛЮЛОЗИ І БУДОВА АЛКАЛІЦЕЛЮЛОЗИ

Для реакції ксантогенування спиртів можливі дві альтернативні схеми:



або

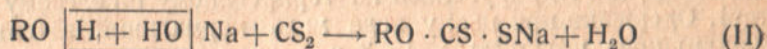
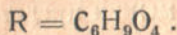


Схема (I) менш правдоподібна через те, що вона вимагає досить складного перегрупування атомів, і, крім того, місце розриву зв'язків у спирті в ній суперечить тому, що спостерігається при реакціях етерифікації й ацилювання (1). Від цих хиб вільна схема (II), правильність якої повинна, однак, бути стверджена експериментальним шляхом.

Для реакції ксантогенування алкаліцелюлози, якщо користуватися часто застосовуваною аналогією з реакцією ксантогенування спиртів, можливі ті самі дві схеми (I) або (II), де



Для вибору між обома схемами було пророблено ксантогенування етилового спирту і алкаліцелюлози з участю гідроксиду натрію, збагаченого важким киснем (табл. I). З точністю до 2 γ надлишкова щільність води, одержаної в результаті реакції, збігалася в обох реакціях з надлишковою щільністю тієї води, з якої був виготовлений важкий луг. Це вказує на те, що кисень з луку переходить у воду, а кисень з спирту або алкаліцелюлози переходить у ксантогенат, згідно зі схемою (II) і всупереч схемі (I). Дальшим ствердженням цього висновку служить вивчення ізотопного складу кисню з ксантогенатів. Останні після відділення від реакційної суміші і висушування розкладалися на водяній бані до алкоголяту і  $CS_2$ ; далі перший розкладався хлористим воднем до спирту або



Обмін кисневих атомів між етиловим спиртом, целюлозою, алкаліцелюлозою і ксантогенатом з  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  і  $\text{NaO}^{18}\text{H}$  при  $18^\circ$   
Початкова  $\Delta d = 166 \gamma$

С у м і ш	Взято для об- міну			Час годин	$\Delta d$ в $\gamma$		
	$\text{H}_2\text{O}$ г	$\text{NaOH}$ г	Речо- вини г		Кінець	Зменш	Обчислено для повного обміну
Етилксантогенат + + $\text{H}_2\text{O}^{18}$	—	—	—	5	—	—	2
Етиловий спирт + + $\text{NaO}^{18}\text{H}$	—	13	50	5	165	1	129
Ксантогенат целюлози + + $\text{NaO}^{18}\text{H}$	8	3	—	5	162	4	—
Целюлоза + $\text{H}_2\text{O}^{18}$	12	—	4	80	166	0	—
Алкаліцелюлоза + + $\text{H}_2\text{O}^{18}$	16	—	5	80	101	65	—
Триалкоголят цело- лози + $\text{H}_2\text{O}^{18}$	15	—	5	80	164	2	—

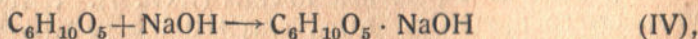
целюлози, які гідрирувались на торированому нікелевому катализаторі. Одержана при цьому вода мала нормальний ізотопний склад (надлишкова щільність в 1—3  $\gamma$  в двох дослідах з спиртом і двох з целюлозою, згідно зі схемою (II).

Спеціальними дослідями була встановлена відсутність ізотопного обміну атомів кисню між водою, збагаченою важким киснем, і етилксантогенатом, ксантогенатом целюлози, спиртом, целюлозою і триалкоголятом целюлози при  $18^\circ$  за 5—80 год. (табл. 1), а також між спиртом і важким  $\text{NaO}^{18}\text{H}$ . Обмін між водою і алкоголятом целюлози не йде за 5 год. при  $18^\circ$ , отже, не може впливати на викладені вище висновки, але він далеко йде за 80 год. при  $18^\circ$ .

Суть процесу мерсеризації целюлози до цього часу неясна. Це зв'язано з тим, що невідома будова алкаліцелюлози (2). За даними одних авторів цю реакцію можна представити схемою:



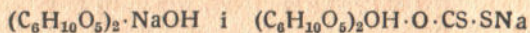
де алкаліцелюлозі приписується будова алкоголяту, а за іншими (3):



де алкаліцелюлоза розглядається як молекулярне сполучення целюлози з  $\text{NaOH}^1$ .

Описані вище наслідки вивчення ізотопного обміну свідчать на користь схеми (IV), бо в целюлозі нема обміну кисневих атомів і

<sup>1</sup> Деякі автори (2) приписують алкаліцелюлозі і її ксантогенатові будову:





такий обмін, судячи за літературними даними 4, неможливий також в ONa-групі, так що схема (III) суперичить наявності обміну в алкаліцелюлозі. Навпаки, такий обмін задовільно пояснюється схемою (IV), згідно з якою він може йти через заміщення гідроксильного іону, що утворюється при дисоціації NaOH з алкаліцелюлози, на важкий гідроксильний іон з води. Повільність обміну вказує на те, що NaOH в алкаліцелюлозі перебуває в зв'язаному стані з дуже малим ступенем дисоціації.

### Деталі дослідів

**Матеріали.** Одержання  $\text{NaO}^{18}\text{H}$  з підвищеним вмістом важкого кисню було описане раніше (4). Етиловий спирт і сірчуглець були зневодненими кальбаумієвськими препаратами. Алкаліцелюлоза одержувалася мерсеризацією висушеної вати розчином 30% NaOH при  $18^\circ$  на протязі  $1\frac{1}{2}$  год. Триалкоголят целюлози одержувався шляхом обробки вати розчином металічного натрію в рідкому аміакові.

Ксантогенування велося при  $18^\circ$  з поступовим доливанням  $\text{CS}_2$  при постійному розмішуванні. В реакції зі спиртом застосовувався твердий NaOH, одержаний з води, вільної від надлишкового дейтерію, з надлишковою щільністю 166  $\gamma$  за рухунок важкого кисню. У реакції з целюлозою застосовувався дуже концентрований розчин цього самого NaOH у воді того ж самого ізотопного складу. Додавання  $\text{CS}_2$  велося в тому ж розчині без відділення алкаліцелюлози від лугу. Ксантогенування спирту тривало 15-20 хв. 335 г спирту 30 г NaOH і 57 г  $\text{CS}_2$  одержувалося 18-20 гр. ксантогенату (вихід 50—55%) і 9—10 г води. Ксантогенування алкаліцелюлози тривало  $1\frac{1}{2}$  год. З 50 г вати, 20 г NaOH і 135 г  $\text{CS}_2$  одержувалося 39—42 г ксантогенату (вихід 80—85%). Після реакції ксантогенат відсмоктувався і сушився в вакуумі.

**Ізотопний аналіз.** Сухий ксантогенат нагрівався на водяній бані до відщиплення всього  $\text{CS}_2$ ; потім алкоголят оброблювався киплячим ксилолом і, нарешті, на протязі 1 год. газоподібним HCl. Після відділення ксилолу і хлористого натрію спирт або целюлоза гідрирувались на торированому нікелевому каталізаторі, і щільність одержаної води вимірювалася флотацийним методом з точністю до 2—3  $\gamma$  (4).

Вода з кисню етилксантогенату мала надлишкову щільність у 1—1,5  $\gamma$ , а з кисню ксантогенату целюлози—2—3  $\gamma$ , себто у всіх дослідях кисень з ксантогенату мав приблизно нормальний ізотопний склад. У протилежність цьому, вода, що утворюється при реакціях ксантогенування, мала надлишкову щільність, яка в різних спиртах вагалась між 164 і 166  $\gamma$ , що збігалось з надлишковою щільністю води, застосованої для виготовлення  $\text{NaO}^{18}\text{H}$ .

Ізотопний обмін вівся в умовах, вказаних у табл. 1.

### Висновки

1. Встановлено, що реакція мерсеризації відбувалась за схемою (IV), і що алкаліцелюлоза становить собою продукт приєднання лугу до целюлози у вигляді слабкого електроліту, а не алкоголяту.

2. Встановлено, що реакція ксантогенування етилового спирту і целюлози відбувалась за схемою (II).

3. Ізотопний обмін атомів кисню між етиловим спиртом, целюлозою, етилксантогенатом, ксантогенатом целюлози, а також триалкоголятом целюлози і водою при  $18^\circ$  не відбувається. Обмін між алка-



ліцелюлозою і водою поволі йде при 18° і за 80 год. приблизно закінчується.

Ця робота виконана в лабораторії, керованій акад. А. І. Бродським.

Інститут фізичної хімії  
ім. Л. В. Пісаржевського,  
Дніпропетровськ,  
червень 1941 року.

### Література

- (1) Див. роботу (III) цієї серії.
- (2) Gilman, Organic Chemistry, II Роговин, Успехи химии, 9, 765, (1940).
- (3) Шорыгин, Химия целлюлозы. 108 (1930), Schorigin u. Makarowa-Semijanskaja, Berichte, 69, 1713 (1936).
- (4) Див. роботу (II) цієї серії.

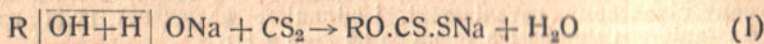
И. А. МАКОЛКИН

## ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### IV. РЕАКЦИЯ КСАНТОГЕНИРОВАНИЯ, РЕАКЦИЯ МЕРСЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СТРОЕНИЕ АЛКАЛИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

#### РЕЗЮМЕ

Для реакции ксантогенирования спиртов возможны два альтернативные механизма:

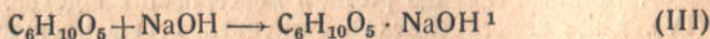


или

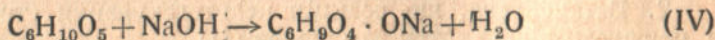


Первый из них менее вероятен, так как к нему ведет довольно сложная перегруппировка атомов.

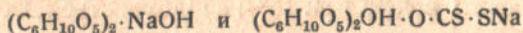
О механизме технически важной реакции ксантогенирования целлюлозы нельзя ничего сказать а priori, так как строение алкалицеллюлозы неизвестно. Одни авторы (1) рассматривают ее как продукт непосредственного присоединения щелочи к целлюлозе:



другие же (2) считают ее соединением типа алкоголята:



<sup>1</sup> Некоторые авторы (2) приписывают алкалицеллюлозе и ее ксантогенату строение





По аналогии с ксантогенированием спиртов, к которой часто прибегают, для ксантогенирования целлюлозы в щелочном растворе формально возможны те же два механизма (I) и (II), где  $R = C_6H_6O_4$ .

В пользу строения (III) алкалицеллюлозы говорят данные по изотопному обмену атомов кислорода. При  $18^\circ$  за 80 час. не было обнаружено никакого обмена между водой, обогащенной тяжелым кислородом до избыточной плотности в 166  $\gamma$ , и целлюлозой или триалкоголятом целлюлозы, полученным обработкой ваты раствором металлического натрия в жидком аммиаке. В тех же условиях алкалицеллюлоза обнаружила далеко идущий обмен: в смеси из 16 ч. воды и 5 ч. алкалицеллюлозы избыточная плотность воды упала от 166  $\gamma$  до 101  $\gamma$ . Такой обмен не имел бы места при строении (IV) алкалицеллюлозы, так как отсутствие обмена в гидроксиле и в группе ONa, как раньше (3) указывалось, можно считать установленным. Новым подтверждением этого служит тот факт, что в смеси из 13 ч. NaOH и 50 ч. спирта не было обнаружено никакого обмена за 5 час. при  $18^\circ$ . Наоборот, обмен между NaOH и водой быстро идет до конца, очевидно, через замещение гидроксила от щелочи гидроксилом от воды. Так как, с другой стороны, атомы кислорода в целлюлозе не способны к обмену, то описанные данные довольно убедительно говорят в пользу строения (III) алкалицеллюлозы.

Для выбора между механизмами (I) и (II) реакции ксантогенирования последняя была проведена с тяжелой щелочью, полученной растворением металлического натрия в воде с избыточной плотностью в 166  $\gamma$  за счет тяжелого кислорода. Ксантогенирование этилового спирта велось в присутствии твердого NaOH. Реакция продолжалась 15—20 мин. и давала выход 50—55% ксантогената. Ксантогенирование целлюлозы велось в присутствии концентрированного раствора NaOH в воде того же изотопного состава в течение  $1\frac{1}{2}$  час. с выходом 80—85%. Ксантогенаты отделялись и для определения изотопного состава их кислорода разлагались нагреванием и обработкой в токе хлористого водорода до спирта или целлюлозы. Последние гидрировались на торированном никелевом катализаторе, что давало воду нормальной плотности. С другой стороны, вода, образующаяся непосредственно при ксантогенировании, имела избыточную плотность 164—166  $\gamma$ .

Эти результаты находятся в согласии с механизмом (II), согласно которому кислород из щелочи переходит в воду, а не в ксантогенат, и противоречат механизму (I).

Из этих же результатов следует также отсутствие обмена атомов кислорода между этилксантогенатом или ксантогенатом целлюлозы и водой при указанных условиях, что было подтверждено и специально поставленными опытами обмена.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского.  
Днепропетровск, июнь 1941 г.

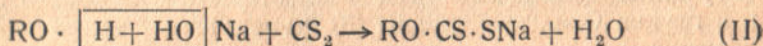
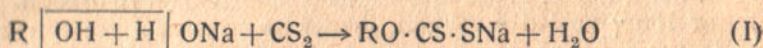


# THE APPLICATION OF THE ISOTOPIC METHOD FOR THE STUDY OF THE MECHANISMS OF CHEMICAL REACTIONS

## IV. THE REACTION OF XANTHOGENIZATION, OF MERCERIZATION OF CELLULOSE AND THE STRUCTURE OF ALKALICELLULOSE

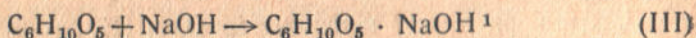
### S U M M A R Y

For the reaction of xanthogenization of alcohols two alternative mechanisms are possible:

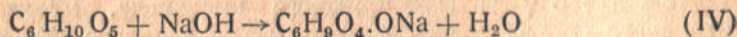


The first of them is less probable, as a rather complicated rearrangement of atoms is leading to it.

There is nothing to be said a priori about the mechanism of the technically important xanthogenization of cellulose, the structure of alkallicellulose being unknown. Some authors (1) consider it to be the product of direct addition of alkali to cellulose.



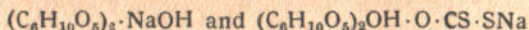
others (2) consider it to be a compound of the alcoholate type:



Analogous to the xanthogenization of alcohols, recourse to which is often taken, the same two mechanisms (I) and (II) are possible for xanthogenization of cellulose in alkaline solution, where  $R = \text{C}_6\text{HgO}_4$

Data on the isotopic exchange of oxygen atoms argue in favour of the structure (III) of alkallicellulose. At 18° in 80 hours there was no interchange noted between water enriched with heavy oxygen up to surplus density in 166  $\gamma$  and cellulose or trialcoholate of cellulose, obtained by treating cotton-wool with a solution or metallic sodium in liquid ammonia. In the same conditions the alkallicellulose showed a far reaching exchange: in a mixture of 16 parts of water and 5 parts of alkallicellulose, the surplus density of water sank from 166  $\gamma$  to 101  $\gamma$ . Such an interchange would not have taken place with the structure (IV) of alkallicellulose, for the absence of interchange in hydroxyl and in the ONa group, as it was previously shown (3), can be considered as established. A new confirmation of this conclusion arises from the fact, that in a mixture of 13 parts NaOH and 50 parts of alcohol there has been no exchange discovered in 5 hours at

<sup>1</sup> Some authors (2) ascribe to alkallicellulose and its xanthogenate the structure:





18°. On the contrary, the exchange between NaOH and water quickly goes to its end obviously by means of substituting the hydroxyl from alkali by hydroxyl from water. As, on the other hand, the atoms of oxygen in cellulose are not capable for exchange, the described data are rather convincingly arguing in favour of the structure (III) of alkalicellulose.

In order to choose between the mechanisms (I) and (II) of the reaction of xanthogenization the latter has been performed with heavy alkali obtained by dissolution of metallic sodium in water with a surplus density of 166  $\gamma$  on account of heavy oxygen. The xanthogenization of ethyl alcohol has been performed in presence of solid NaOH. The reaction lasted 15–20 min. and yielded 50–55 p. c. xanthogenate. The xanthogenization of cellulose has been performed in presence of a concentrated NaOH solution in water of the same isotopic compound during 1½ hours with an 80–85% yield. The xanthogenates have been isolated, and for the definition of the isotopic composition of this oxygen they have been decomposed by heating and treatment in a flow of hydrogen chloride up to alcohol or cellulose.

The latter have been hydrated on a thorated nickel catalyst, which yielded water of normal density. On the other hand, the water produced directly with xanthogenization had a surplus density of 164–166  $\gamma$ .

These results are in concordance with the mechanism (II), according to which oxygen is passing out from alkali into water and not into xanthogenate, and contradict mechanism (I).

From these same researches follows as well the absence of oxygen atoms exchange between ethylxanthogenate or xanthogenate of cellulose and water at the above mentioned conditions, which was confirmed by a special set of exchange tests.

L. Pissarjevsky's  
Institute of Physical Chemistry.  
Dnepropetrovsk, June 1941.

#### References.

- (1) Schorigin u. Makarowa-Semljanskaya, *Berichte*, **69**, 1713 (1936).
  - (2) Gilman, *Organic Chemistry*, II (1938).
  - (3) *This Journal*, p. 100.
-