

54
A 88

3001

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР
АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. С. М. КИРОВА

И. Е. БАТЫРЧАЕВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЯНЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ КИРГИЗИИ
И ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ
ПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 070 — неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

32

БАКУ — 1969

СК

Работа выполнена в лаборатории физико-химии солей Института неорганической и физической химии АН Киргизской ССР.

Официальные оппоненты:

член-корр. АН Азерб. ССР, доктор химических наук, профессор **Д. И. Зульфугарлы** (химический факультет Азерб. госуниверситет); доктор геолого-минералогических наук, профессор **А. И. Дзени-Литовский** (Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии); доктор хим. наук, профессор **А. Г. Бергман**.

Ведущее предприятие: Московский государственный институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан «_____» сентября 1969 г. Защита диссертации состоится в ноябре 1969 г. на заседании Ученого Совета химического факультета Азгосуниверситета им. С. М. Кирова.

О дне защиты будет опубликовано в газете «Бакинский рабочий».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азгосуниверситета — г. Баку, ул. П. Лумумбы, 23.

Отзывы и замечания по диссертации просим направлять по адресу: г. Баку, ул. П. Лумумбы, 22, хим. фак. АГУ, Ученому Секретарю.

**Ученый Секретарь совета
доктор химических наук, профессор
Ш. А. АХМЕДОВ**

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
А 88

ВВЕДЕНИЕ

В решениях XXIII съезда и последующих пленумов ЦК КПСС отмечено огромное значение химической промышленности, как материальной основы технического прогресса. Средняя Азия располагает исключительно благоприятными условиями для развития этой отрасли народного хозяйства; наличием крупнейших кладовых природного газа, по запасам которых она занимает первое место в Союзе; богатейшими гидроэнергоресурсами — второе место после Восточной Сибири; наилучшими, в стране показателями себестоимости электроэнергии тепловых и гидроэлектростанции, уникальными запасами горно-химического сырья — природными солями, полиметаллами, селенитами, глинами, углями; достаточными трудовыми ресурсами (в отличие от других районов страны здесь наиболее высокие темпы прироста населения). Средняя Азия является крупнейшим районом поливного хлопководства. Развивающиеся здесь высокими темпами горнодобывающая, машиностроительная и электротехническая отрасли промышленности выступают крупными потребителями продукции химической индустрии.

Таким образом, наличие экономически эффективных видов минерального сырья и энергии, полная обеспеченность трудовыми ресурсами и прекрасные климатические условия создают весьма благоприятные предпосылки для развития в Средней Азии ряда отраслей химической промышленности, которые будут производить продукцию с более низкой себестоимостью и с меньшими капиталовложениями по сравнению с другими районами.

Создание химической промышленности в Киргизии, где до сих пор нет ни одного химического завода, задача вполне реальная и выполнимая. В первую очередь республике необходима промышленность основной химии, т. е. производство кислот, щелочей, хлора, водорода и других важных химических продуктов, являющихся как бы «хлебом насущным» химической индустрии.

Создание химических комплексов в Киргизии связано с поисками наиболее благоприятных условий для обеспечения эффективной организации комплексного использования сырьевых и энергетических ресурсов и рациональных методов химической переработки местных видов сырья.

Отроги Тянь-Шаня в Киргизии оказались богатым и очень интересным в этом отношении районом. Здесь часто встречаются впадины и депрессии, содержащие мощные соляные отложения, приуроченные к Кетмень-Тюбинской, Джумгалской, Чуйской, Кочкорской, Алабуга-Нарынской, Иссык-Кульской, Кегенской, Алайской и Ферганской долинам, располагающим практически неисчерпаемыми ресурсами галургического сырья.

Крупные соленосные отложения континентального происхождения, т. е. отложения, образовавшиеся в водоемах, не связанных с морем, и питавшиеся континентальными речными водами, встречаются редко. К такому типу соленосных отложений относятся месторождения межгорных впадин Тянь-Шаня. Особый интерес они представляют в связи с изучением распространения глауберита, который в таком большом количестве в ископаемых соленосных отложениях еще нигде не был найден. Это говорит о том, что их формирование шло в очень своеобразных физико-химических условиях, и вопрос их генезиса и комплексной переработки представляет исключительный научный и практический интерес. Поэтому мы занимались изучением природных процессов на физико-химической основе.

Главными задачами наших исследований было:

1. Обобщение литературного материала об изученности галургического сырья на Советском Востоке и за рубежом и целенаправленное исследование рациональных путей использования солевых богатств Киргизстана.

2. Обработка накопленного в течение 16 лет экспериментального материала с целью определения химического состава и физико-химической характеристики некоторых соляных месторождений Киргизии.

3. Выяснение физико-химических особенностей и специфики процессов образования соляных отложений Тянь-Шаня, превосходящих по мощности все известные месторождения.

4. Изучение солевых водных систем, характерных для соляных отложений Тянь-Шаня, включающих сульфат кальция, с целью теоретического обоснования процессов солеобразования и организации комплексной переработки галургического сырья.

5. Разработка на основании полученных экспериментальных данных физико-химических и технологических основ ком-

плексного использования солевых богатств континентального происхождения для народного хозяйства Киргизии.

При исследовании многочисленных соляных отложений и минеральных вод Тянь-Шаня и Памира, нами ставилась цель дать физико-химическую характеристику, отыскать и выявить те общие закономерности, которые играют определяющую роль в развитии соляных залежей, рассмотреть вопросы генезиса и формирования соляных отложений вообще и глауберита в частности. Некоторые из этих факторов требовали для своего уточнения проведения специальных исследований и затраты многих лет труда целого коллектива.

Накопленные большие экспериментальные материалы в некоторой степени позволили нам подойти к разрешению вопроса физико-химических особенностей формирования и комплексной переработки соляных отложений Тянь-Шаня — сырья необычного характера. Все эти данные подкрепляют наше мнение о том, что в Средней Азии, Казахстане и Западной Сибири встречаются своеобразные соляные отложения внутренних морей типа Кара-Богаз-Гола, Аральского, Прибалхашья, тенгизов Казахстана и т. д. с очень сильным влиянием окисления сульфидов близких горных хребтов Тянь-Шаня, Гиндукуша, Памира и др. Таким образом, очень важно отметить, что первыми объектами исследования в Советском Союзе были не ископаемые месторождения солей, как на западе, а соляные озера. Поэтому нами впервые сделана попытка изучить ископаемые континентальные соляные отложения на физико-химической и технологической основе. Трудно преувеличить значение классических исследований Н. С. Курнакова, открывших новую эпоху в области приложения физической химии к познанию геологических процессов. Ученый придавал большое теоретическое и практическое значение изучению равновесий в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и в четверной взаимной водной системе $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ применительно к соляным озерам.

Развивая эти исследования Н. С. Курнакова для ископаемых континентальных соляных отложений межгорных впадин Тянь-Шаня и Памира с целью познания процессов образования соляных комплексов вообще и глауберита в частности и освоения комплексной переработки их, необходимо было изучить сложные солевые системы с присутствием солей кальция. Полученные нами данные будут способствовать комплексному освоению соляных залежей Киргизии и внесут определенный вклад в дело создания химической промышленности республики. При изучении этих вопросов мы руководствовались учением Н. С. Курнакова о физико-химическом анализе применительно к природным солям, рассолам и комплексной переработке.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и литературы, изложенных на 481 странице машинописи. Экспериментальный материал отражен в 66 таблицах и иллюстрирован 96 фигурами, микроснимками. В работе использована отечественная и зарубежная литература, состоящая из более чем 350 наименований.

1. ВАЖНЕЙШИЕ СОЛЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮГА СОВЕТСКОГО ВОСТОКА КАК БАЗЫ ГАЛУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В настоящей работе приведены общие сведения о соляных озерах и месторождениях, на примере которых рассмотрена физико-химическая изученность процессов солеобразования и комплексной переработки солей континентального происхождения. Исследованию многочисленных соляных озер и месторождений ЮГА Советского Востока посвящены труды многих ученых Советского Союза.

Известно, что по химическому составу различают соляные озера и месторождения хлоридные, сульфатные, карбонатные и смешанного типа. В работе изложены материалы изучения многочисленных природных солей Средней Азии, Казахстана и Западной Сибири.

На территории Средней Азии имеется много видов минеральных солей, представляющих промышленный интерес. Огромные солевые богатства Таджикистана, изучены пока недостаточно, несмотря на то, что работы Таджико-Памирской экспедиции разъяснили многие детали геологического строения ряда соленосных районов Таджикистана. В частности, Кулябская группа соляных месторождений была отнесена к верхам неогена или к низам четвертичного периода. Вследствие отсутствия, как правило, палеонтологических находок в соляных пластах и связанных с ними фациях возраст этих месторождений определяется по окружающим более молодым осадочным породам, обладающим фациями. В результате изучения соляных месторождений Юга Киргизии и Южного Таджикистана (в том числе и Кулябского района) установлено, что они имеют одинаковый минералогический состав и структуру и относятся к одному, а именно — к верхнеюрскому возрасту, являясь синхронными с верхнеюрскими соляными месторождениями Юга Средней Азии, с которыми они связаны генетически. Формирование мощных верхнеюрских соляных отложений на Средней Азии связано с длительным существованием огромного уходящего моря, отделившегося от мирового океана; значительно метаморфизированное и обессульфаченное верхнеюрское море впервые начало отлагать соляную толщу на современной территории Юга Средней

Азии. Начиная с неогена, вся площадь с развитой галогенной толщей была охвачена горообразовательными движениями, что вызвало переход соли в пластическое состояние под влиянием гравитационного тектогенеза на глубине и вывело ее из состояния статистического равновесия. Новейшая соляная тектоника выразилась в последовательности залегания соляно-гипсовых массивов, которая привела к омоложению рельефа и дальнейшему разрушению их поверхности современной денудации. Особенно ярко соляная тектоника проявилась в Кулябском районе, где имеются такие грандиозные уникальные соляные купола, как Ходжа-Мумын, Ходжа-Сартис и Тапанчи, которые возвышаются почти на 900 м над окружающей равниной. Выше них поднимается только соляная купол Южного Ирана Ку-и-Намак. Соляная масса его образует холм с почти плоской вершиной, возвышающейся на 1800 м над уровнем моря и на 1200 м над окружающей равниной, выдаваясь на 1500 м над осадочными породами. Поэтому Юг Средней Азии можно назвать областью соляных куполов Советского Востока.

Месторождения эти могут обеспечить работу предприятий любой мощности, так как крупные разведанные запасы солей являются лишь незначительной частью громадных их запасов в заливе Кара-Богаз-Гол. Значительный интерес представляет разведенное в последнее время Кушканатауское месторождение, сложенное астраханитом, мирабилитом и галитом.

Чуль-Адырское месторождение ископаемого сульфата натрия и галита, характерное для наших объектов, расположено в Кегенской впадине, занимает центральную часть огромной Кегенской долины и относится к системе восточных хребтов Тянь-Шаня. Чуль-Адырские горы представляют невысокую увальную гряду, вытянутую в северо-восточном направлении. В структурном отношении они представляют собой антиклинальную складку с соляной свитой в ядре. Судя по разбуренным чуль-адырской партией геолого-разведочным скважинам, расположенным по поперечным профилям месторождения, структура Чуль-Адыр имеет ясно выраженный антиклинальный характер. Горы Чуль-Адыр следует рассматривать как нормальный складчатый комплекс, образовавшийся на границе третичного и четвертичного периодов в альпийский орогенетический цикл. Соленосная свита — наиболее древняя из всего комплекса периодических отложений. Солеобразование происходило в наиболее удаленных от береговой линии участках континентальных озер. Основными породами, слагающими соленосную толщу, сложенную карбонатными темно-серыми глинами, включающими одиночные кристаллы и друзы кристаллов глауберита. Они переслаиваются и тенардитовыми породами. Глауберитовые породы реже, чем галитовые и те-

нардитовые, образуют пластообразные залежи, чаще встречающиеся в виде единичных рассеянных кристаллов глауберита. Проф. Дзэнс-Литовский А. И., проф. Бектуров А. Б. и др. для выяснения формирования состава надземных вод, изучения гидрохимического, водного и температурного режима источников провели физико-химические исследования соляных источников месторождения Чуль-Адыр с целью использования их в народном хозяйстве. Это соляное месторождение имеет большое генетическое сходство с месторождениями Киргизии.

Третичные соленосные отложения Тянь-Шаня представляют собой уникальное в мире образование, обладающее весьма своеобразным парагенезисом соляных комплексов и являющееся реликтом внутри континентального исключительно ультрасульфатного водоема или скорее всего группы сульфатных водоемов, которые никогда не были связаны с океаном и по составу соляной массы были от него резко отличны. Поэтому исследования ископаемых соляных отложений Тянь-Шаня привлекают внимание многих специалистов самых разных профилей. Впервые (в 1943 г.) на уникальные образования соляных отложений Тянь-Шаня обратил внимание А. Г. Бергман.

В последние годы (16 лет) нами проделана определенная работа в этой области, подробно исследованы физико-химические особенности, условия образования соляных отложений, физико-химические и технологические основы процесса комплексной переработки солей Тянь-Шаня и Алайской долины с целью использования в народном хозяйстве республики. Объектами таких исследований были выбраны наиболее крупные отложения, резко различающиеся по своим условиям залегания, запасам, химическим свойствам, техническим возможностям, экономической целесообразности их освоения.

Кроме многочисленных собственных целеустремленных исследований, нами для решения теоретических и прикладных вопросов в некоторой степени обобщены работы предшественников. Мы весьма благодарны химикам-галургам, опубликовавшим результаты оригинальных работ в области исследования минеральных солей юга Советского Востока. Выражаем благодарность химикам-галургам, технологам, отнимавшим значительное время, чтобы прочесть данную работу и сделать критические замечания и добрые пожелания.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ КИРГИЗИИ

На территории Тянь-Шаня третичные континентальные соляные отложения распространены в межгорных впадинах и залегают на размытой поверхности палеозоя. Большинство

исследователей эти отложения разделяют на два комплекса: нижний — красноцветный и верхний — пестроцветный.

Нижний, красноцветный комплекс сложен глинами, песчаниками и конгломератами красного или бурого цвета. Глины и песчаники этого комплекса часто бывают гипсоносными, а местами содержат в отложениях и галит.

Верхний, пестроцветный комплекс сложен глинами, мергелями, песчаниками и реже различно окрашенными конгломератами. Во многих случаях породы нижней части пестроцветного комплекса являются гипсоносными, а местами и соленосными. Пестроцветному комплексу приписывается неогеновый возраст.

Соленость пород нижней части пестроцветного комплекса третичных отложений Тянь-Шаня известна давно. Первоначально в них отмечалось наличие значительных количеств только галита, а затем было установлено присутствие сульфата натрия в форме мирабилита и реже тенардита. Лишь в последние годы стало известно, что для соленосных отложений Тянь-Шаня характерно широкое распространение глауберита, что и обусловило их высокую сульфатную минерализацию. В таких широких масштабах распространение глауберита нигде до сих пор не наблюдалось. Соленосные породы залегают в ядрах или на крыльях антиклинальных складок в виде осложненных куполовидных вздутий. Соленосные отложения нижней части пестроцветного комплекса по простиранию претерпевают ряд фацциально-литологических изменений, переходя сначала в гипсоносные, а затем в песчано-глинисто-мергелистые отложения.

Все эти соленосные отложения по простиранию связаны друг с другом постепенными переходами. Глауберитовая минерализация в них распространена повсеместно, но наибольшее ее проявление наблюдается в Восточно-Чуйской, Кочкорской, Джумгалской, Алабуга-Нарынской впадинах.

Характерной особенностью соленосных отложений нижнего комплекса третичных образований Тянь-Шаня является преобладание в их разрезах разнообразных глинистых пород Легкорастворимые солевые минералы присутствуют в перемном, но всегда подчиненном количестве. Соленосные породы третичных образований Тянь-Шаня в своей массе всегда бывают более или менее глинистыми. Высокая сульфатность солевой минерализации соленосных отложений Тянь-Шаня обусловлена во многих местах широким распространением глауберита, который часто является порообразующим минералом, входящим в состав целого ряда разновидностей глауберитовых пород.

Мирабилит в коренном залегании отсутствует. Этот минерал наблюдается только в выветренной зоне соленосных отло-

жений в виде мирабилитоподобной породы, состоящей из смеси мирабилита и мелких кристаллов гипса с примесью переменных количеств глинистых веществ и галита. Эти породы являются продуктами выветривания глауберита, входящего в состав соленосных пород. В гипсомирабилитовых породах соотношение гипса и мирабилита часто близко к единице: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Наибольшие отклонения от этого отношения обуславливаются миграцией части сульфата натрия. В результате этой миграции самые поверхностные слои гипсомирабилитовых пород всегда несколько богаче сульфатом натрия. В тех случаях, когда в соляных отложениях имеется избыток воды, процесс разложения глауберитовых пород протекает иначе. В этих условиях вода постепенно уносит весь растворенный сульфат натрия и небольшое количество сульфата кальция. Однако большая часть последнего остается на месте и образует залежи гипса в форме кристаллов с псевдоморфозом по глаубериту.

Таким образом, в выветрелых зонах третичных соленосных отложений могут образоваться два типа минеральных образований: гипсомирабилитовая и гипсовая кора выветривания.

Довольно широкое распространение в третичных отложениях Тянь-Шаня имеет галит. Он образует разнообразные галитовые породы. Гораздо реже встречаются залежи тенардитовых и астраханитовых пород. Чистый мирабилит встречается лишь в небольших количествах, что, вероятно, бывает связано с гидратацией тенардита.

Для глинистых примесей, содержащихся в соляных породах, характерна высокая карбонатность с постоянным присутствием, а иногда и с преобладанием углекислых солей магния. Чаще в пределах одной впадины наблюдается несколько типов соленосных отложений, постепенно переходящих друг в друга по простиранию.

Вышеописанные особенности солевой минерализации позволяют предположить, что третичные отложения Тянь-Шаня образовались из водоемов, которые питались континентальными водами, содержащими преобладающее количество гидрокарбоната кальция и сульфатов при небольших количествах хлоридов.

На основании многолетних исследований соляные месторождения Тянь-Шаня и Памира по ряду типичных особенностей, как, например, по генезису, геологическим формам залегающих, химическому составу, можно разделить на три типа:

I. Отложения, характерные для глауберитовой минерализации. Месторождения этого типа развиты в Джелды-Суйской, Кочкорской, Аральской (Кичик-Куль), Рыбачинской, Алабуга-Нарынской, Кегенской и других впадинах. На этих место-

рождениях обычно широко развита гипсомирабилитовая кора выветривания.

II. Соляные месторождения, характерные для галитовой минерализации. Глауберит в них представлен в резко подчиненных количествах. К этому типу месторождений относятся Кетмень-Тюбе, Тунук-Туз, Бойрок-Туз, Бурам-Джар, Камыш-Курган и др.

III. Соляные отложения хлоркальциевого типа. Они отличаются почти полным отсутствием сернокислых солей натрия. Сернокислые соли представлены лишь в форме гипса и ангидрита. К этому типу относятся месторождения Куказык, Туз-Су, Джергалан и др.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КИРГИЗИИ

Образцы соляных пород отбирали на изучавшихся месторождениях Киргизии по разрезу из штолен, по пластам, канавам и из буровой скважины, затем определяли их химический состав (табл. 1) и на основании полученных данных строили график по методу Скоута. Однако следует отметить, что этот метод изображения раньше широко применялся для характеристики тройных водных систем. Не исключена возможность его применения для характеристики специфичности твердых фаз, состоящих из четырех компонентов.

Применение метода тетраэдр и гексаэдр вполне уместно для установления отдельных закономерностей как для жидких, так и для твердых фаз тянь-шанских соляных отложений. Поэтому данные методы использованы нами для наглядного изображения твердых и жидких фаз исследуемых соляных отложений.

Так, для глауберитовых месторождений на диаграмму проекции четырехмерного пространства были нанесены составы единичных пород солей. На диаграмме по вертикальной оси от центра пересечения двух прямых (точка O) откладывались вверх (в процентах) содержание хлорида натрия, а вниз — сульфата натрия. По оси абсцисс вправо от нулевой точки наносились содержание сульфата кальция (в весовых %), а влево суммарное количество всех примесей (карбонаты и глинистые примеси).

В результате такого изображения нами (И. Г. Дружинин, А. А. Зиновьев) была построена диаграмма, на которой фигуративная точка определялась в четырех квадрантах, взаимно связанных четырьмя главными составляющими частями. Во втором квадранте, отражающем взаимосвязь сульфатов кальция и натрия, должны иметь особое место точки на линии, отвечающие глаубериту с молекулярным соотношением солей

Средний химический состав важнейших соляных отложений Киргизии

Наименование месторождения	Таблица 1															
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
	NaCl	MgSO ₄	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	Влаж- ность	Нерас- остаток в H ₂ O	R ₂ O ₃	CaO	MgO	Нерас- остаток в HCl	Проше- прише- си	Сумма		
1. Кичи-Куль (глауберитовая)	0,20	0,64	4,62	20,98	—	—	32,30	41,09	3,53	15,42	1,76	15,03	3,93	41,09		
2. Джемль-Су (глауберитовая)	8,11	0,15	5,71	31,23	—	—	—	54,80	0,96	32,19	1,76	13,79	4,83	54,80		
3. Джемль-Су (галитовая)	94,08	0,08	0,44	—	—	—	—	5,92	0,37	—	0,33	4,23	0,65	5,92		
4. Кокорка (галитовая)	81,83	0,20	5,64	5,31	—	—	—	7,05	—	0,52	0,39	3,71	1,80	7,05		
5. Кокорка (типс-мирабилитовая)	18,41	0,69	5,20	28,33	—	—	—	47,37	3,19	16,84	0,75	17,72	5,97	47,37		
6. Кокорка (глауберитовая)	0,02	0,10	3,19	40,77	—	—	—	55,45	3,71	27,37	3,10	8,11	11,00	55,95		
7. Кокорка (тенардитовая)	5,59	0,35	1,51	91,50	—	—	—	1,05	0,03	—	—	0,36	0,37	1,05		
8. Алабуга-Нарын (глауберитовая)	—	0,15	7,17	45,46	—	—	5,00	42,17	0,38	35,95	1,33	2,54	1,30	42,17		
9. Алабуга-Нарын (галитовая)	92,55	—	2,30	—	—	0,42	0,1	4,63	0,004	1,07	0,11	0,003	3,54	4,73		
10. Рыбницкий (глауберитовая)	0,56	0,25	5,84	45,40	—	—	—	47,84	1,04	39,30	0,48	1,08	3,33	47,84		

Продолжение

1	Продолжение															
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
11. Кетмень-Тюбе (галитовая)	95,62	0,14	1,22	0,18	—	—	1,04	1,80	—	—	—	—	—	—	—	
12. Кетмень-Тюбе (тенардитовая)	0,82	0,15	0,20	98,40	—	—	0,16	0,27	—	—	—	—	—	—	—	
13. Кетмень-Тюбе (асгратитовая)	2,79	34,54	2,20	40,05	—	—	21,21	0,21	—	—	—	—	—	—	—	
14. Кетмень-Тюбе (глауберитовая)	5,56	0,45	34,56	37,01	—	—	1,11	20,31	—	—	—	—	—	—	—	
15. Турук-Туз (галитовая)	99,64	0,02	0,22	0,03	—	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—	—	
16. Турук-Туз (глауберитовая)	0,15	0,94	35,86	39,86	—	—	—	0,54	—	3,09	1,27	14,60	3,69	—	—	
17. Бухар-Джар (галитовая)	95,04	0,87	1,58	1,08	—	—	—	1,53	—	—	—	—	—	—	—	
18. Камыш-Кутган (галитовая)	95,43	—	0,04	—	—	0,14	—	3,74	—	—	—	—	—	—	15,92	
19. Алайский Ку- казык (галито- вая)	71,55	—	9,55	—	0,20	0,34	2,44	15,32	0,23	0,80	1,01	0,47	11,87	0,94	15,92	
20. Алайский Куказык (галитовая)	76,86	—	5,61	—	0,08	2,21	1,50	13,72	0,45	0,37	0,74	0,54	10,20	1,42	13,72	
21. Алайский Куказык (галитовая)	79,43	—	7,58	—	0,12	0,55	2,16	10,20	0,11	1,58	0,56	0,36	6,45	1,04	10,20	

$\text{CaSO}_4 \cdot \text{NaSO}_4 = 1:1$. Химический состав образцов соляных пород, нанесенный на эту химическую диаграмму, подтверждает их глауберитовую породу. Фигуративные точки укладываются вблизи полюса, отвечающего составу глауберита. Точки ложатся почти в середине, между нулевой точкой и составом глауберита, указывая на относительное возрастание хлорида натрия и механических примесей. Точки, связывающие соотношение механических примесей и сульфата натрия в первом квадранте, расположены по закономерной кривой. Аналогичная кривая наблюдается и в третьем квадранте. В четвертом квадранте, связывающем содержание хлорида натрия и сульфата кальция, наблюдаются изменения в соотношениях указанных компонентов, обусловленные возрастающим содержанием хлорида натрия. В квадранте сульфатов кальция и натрия мы имеем расположение точек, приближающееся к прямой линии. Это обстоятельство указывает на то, что данные сульфаты, находящиеся в исследуемых породах, как правило, представлены в виде глауберита с соотношением исходных компонентов равным 1:1.

Можно отметить анализы образцов соляных пород, взятых из разведочной штольни Шабыркуль Кочкорского месторождения. Фигуративные точки для этих пород располагаются довольно своеобразно. Они совершенно не содержат галита, располагаются вблизи полюса NaSO_4 и смещены в сторону сульфата кальция. Такое расположение точек позволяет данные породы отнести к тенардитовым месторождениям, в которых почти отсутствует глауберит, что было подтверждено кристаллооптическими исследованиями.

Рассматривая диаграмму в целом, следует отметить, что зависимость между сульфатом натрия и глинисто-карбонатными примесями выражается в виде двух ветвей (квадрант 1). Породы, содержащие глауберит (подчиняются закономерному расположению по параболической кривой). Составы твердых пород с преобладанием мирабилита и тенардита располагаются по прямой.

Фигуративные точки второго квадранта расположены или на линии глауберита, или вблизи ее. Это подтверждает, что в рассматриваемых породах сульфат кальция и натрия находится в форме глауберита или продуктов его разложения с сохранившимся соотношением. В тех случаях, когда глауберитовые породы разлагаются и один из компонентов удаляется из залежей и накапливается в другом месте, фигуративные точки в этом время резко сдвинуты с глауберитовой линии в ту или иную сторону. Для процессов, связанных с потерей сульфата натрия при разложении глауберита, фигуративные точки ложатся вблизи оси сульфата кальция. Для образцов соли, обогащенных сульфатом натрия, фигуративные точки располага-

ются ниже глауберитовой линии с тенденцией приближения к истинному составу тенардита.

Квадрант третий, вскрывающий связь хлорида натрия и глинисто-карбонатных примесей, имеет также две ветви. Ветвь в виде кривой показывает, что в данных образцах с уменьшением содержания карбонатно-глинистых примесей возрастает содержание поваренной соли. Вторая ветвь изменяется по прямой, почти параллельной оси абсцисс. Это показывает, что в гипсо-мирабилитовых породах содержание поваренной соли меняется незначительно при резком колебании карбонатно-глинистых примесей.

Точки, характеризующие взаимосвязь поваренной соли и сульфата кальция в четвертом квадранте, также представлены двумя ветвями. Первая ветвь в форме кривой указывает на возрастание содержания поваренной соли при одновременном уменьшении количества гипса в породе. Вторая ветвь представлена прямой, аналогичной ветви третьего квадранта. Эта прямая указывает, что в данных породах при почти постоянном содержании хлорида натрия количество сульфата кальция сильно увеличивается. Для сульфатных солей применялся метод Розебума.

Таким образом, приведенные данные химического анализа говорят о том, что исследуемые породы представляют собой парагенетический гипсомирабилитовый комплекс. Все приведенные данные о процентном содержании в гипсомирабилитовых породах различных компонентов даны в расчете на сухое вещество. Сделано это, во-первых, для удобства сопоставления состава гипсомирабилитовых пород с глауберитовыми (за счет которых они образовались); во-вторых, в связи с некоторыми особенностями самих гипсомирабилитовых пород, так как такой метод изображения позволил вскрыть глауберитовую природу соляных пород, а также показал закономерность изменения их состава в зависимости от места их залегания в разрезах соленосных пластов. Физико-химические исследования соляных пород месторождений глауберитового типа позволили дать ряд рекомендаций, о которых подробнее сказано в пятой главе.

Соляные отложения, характерные для галитовой минерализации. Для развития химической и пищевой промышленности Киргизии большое значение имеет использование местных природных солей.

Естественно, что первостепенный интерес представляют те соляные объекты, которые расположены ближе к районам потребления, так как на их освоение потребуются меньше капитальных и эксплуатационных затрат. Этим условиям наиболее полно удовлетворяет месторождение Кетмень-Тюбе, имеющее благоприятные географические и экономические условия и

крупные запасы хорошего качества солей. Кетмень-Тюбе уже давно привлекает внимание многих ученых, как крупная база галургического сырья в Средней Азии.

Ввиду огромного значения для республики Кетмень-Тюбинского месторождения солей для создания на его базе энергоемких химических производств пришлось исследовать его более подробно.

Для физико-химической характеристики соляных пород была построена диаграмма, связывающая зависимость главных компонентов соляного комплекса хлоридов и сульфатов натрия, магния и кальция. Данные физико-химической диаграммы подтвердили минералогический состав соляных напластований и вскрыли высокую чистоту галита, а в некоторых пластах — чистоту тенардита, глауберита и астраханита, а также позволили установить закономерность изменения их состава в зависимости от места залегания в разрезе соляных пластов и оценить Кетмень-Тюбе как преимущественно галитовое месторождение промышленного значения. Кроме того, треугольные диаграммы, построенные по методу Розебума, в наглядной форме показали состав минералов (особенно тенардита, глауберита и астраханита), находящихся в пластовых отложениях.

Минералогический состав пород также был подтвержден методом кривых нагреваний по типичным термoeffектам кристаллооптическими исследованиями, а также рентгеноструктурным анализом. Для ряда отдельных образцов были сняты спектрограммы, особенно для проб, обогащенных глинисто-карбонатными примесями. Эти анализы показали, что в некоторых образцах в заметных количествах содержатся микроэлементы.

Изучение природных рассолов месторождений Тянь-Шаня, как уже отмечено, выявило большое количество источников, воды которых имеют различную минерализацию (табл. 2). За последние годы проведено много анализов рассолов этих источников. Кроме того, 2 месторождения Кетмень-Тюбе и Желды-Су были подвергнуты режимным наблюдениям.

В целях более глубокого познания физико-химических процессов, происходящих при непрерывном изменении химического состава рассолов источников, фигуративные точки рассолов были нанесены на химическую диаграмму взаимной системы из хлоридов, сульфатов магния, натрия при 25°. Использование этой диаграммы здесь оказалось вполне уместным, так как позволило полнее охарактеризовать поведение исследуемых рассолов и установить их генетическое сродство с месторождениями глауберитового и галитового типа. Они располагаются по прямолинейному лучу, идущему из полюса хлорида натрия к стороне $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$. Такое расположение фигу-

ративных точек рассолов говорит о их генетической связи. Положение луча кристаллизации рассолов источников месторождений Кетмень-Тюбе, Тунук-Туз, Бойрок-Туз, Камыш-Курган, Бурам-Джар, Желды-Су указывает на то, что при их испарении первой в твердую фазу будет выделяться поваренная соль, а при охлаждении — мирабилит.

Как уже отмечалось выше, минерализация этих вод обязана своим происхождением реакции разложения галит-глауберитовых пород водою и поэтому растворы характеризуются, главным образом, присутствием хлорида и сульфата натрия, сульфатов кальция и магния и отсутствием хлоридов магния и кальция. Следующей типичной чертой растворов этих источников является наличие в них значительной величины отношения солей $K_g = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, которую можно было бы по аналогии сравнить с коэффициентом метаморфизации $K_{mq} = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$

для вод морского происхождения и принять за характерную особенность — коэффициент глауберитизации (K_g).

Эти численные пределы соотношения сульфатов кальция к натрию устанавливаются довольно просто: в концентрированных растворах, где уже устанавливалось равновесие между жидкой фазой и осадком, состав рассолов определяется состоянием системы: $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Судя по данным Хилла и Виллса, и в рассолах, существующих в равновесии с глауберитом, а также с глауберитом и гипсом или сульфатом

натрия при 25 и 75°, коэффициент $K_g = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ лежит в пределах от 0,003 до 0,01, а следовательно, за нижний предел можно принять величину 0,003. Верхний предел этого коэффициента определяется составом слабо концентрированных растворов, образовавшихся за счет разложения глауберита $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, с соотношением сульфата кальция к натрию равным 1.

Следует отметить также, что при прохождении глауберитовых вод через гипсовосные толщи могут образоваться рассолы, аналогичные глауберитовым, но для таких глауберитово-гипсовых вод величина K_g может быть больше 1. Очевидно, рассолы, для которых $K_g > 0,003$, следует отнести к глауберитовым, а рассолы с $K_g > 1$ — к гипсовым или глауберитово-гипсовым.

Для глауберитовых рассолов не имеют существенного значения коэффициенты $K_{mq} = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ и $K_g = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$. Однако эти коэффициенты могут характеризовать рассолы других типов. Поэтому можно считать, что коэффициент K_{mq} для глауберитовых и гипсовых растворов должен равняться ∞ , коэффи-

цент же $K_s = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{MgSO}_4}$ должен быть всегда больше нуля.

Судя по данным Вант-Гоффа о содержании CaSO_4 в растворах, находящихся в равновесии с глауберитом, галитом и различными солями магния, коэффициент $K_s = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{MgSO}_4}$ исклю-

чая нулевое значение, должен лежать в пределах от 0,0024 до 0,016. Отсюда следует, что для нижнего предела коэффициента K_s можно принять значение 0,0024. Глауберит может быть разложен водами, совершенно не содержащими солей магния, поэтому бесконечность будет верхним пределом значения для коэффициента K_s в применении к глауберитовому типу минеральных вод. Таким образом, по литературным и нашим данным, глауберитовый тип минеральных вод характеризуется следующими коэффициентами:

$$K_{\text{Mg}} = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2} = \infty K_s = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{MgSO}_4} \text{ от } 0,002 \text{ до } \infty K_q = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

от 0,003 до 1

На непрерывное изменение химического состава рассолов изливающихся источников существенное влияние оказывают местные климатические условия. Поэтому, чтобы глубже показать процесс изменения состава рассолов в течение года, мы провели годовые наблюдения за их гидрохимическим режимом и эти наблюдения изобразили графически в виде циклических диаграмм. Данные циклических наблюдений позволили осветить изменение гидрохимического режима источника, т. е. изменение их в отношении содержания главных компонентов NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , в зависимости от времени года и колебания общей минерализации растворов.

Полученные данные физико-химических диаграмм, кроме их общенаучного значения, могут оказаться полезными при решении вопросов промышленного использования естественных и искусственных рассолов и могут быть использованы для прогноза состава рассолов, которые будут получаться методом подземного выщелачивания или растворения добытой породы на месторождениях. Эти данные помогут правильно наметить пути промышленного освоения рассолов с целью выделения из них чистых солей, а также будут полезными при проектировании солепромысла, которое намечается осуществить.

Соляными отложениями хлоркальциевого типа являются некоторые соляные месторождения Киргизии, в частности, Джергалана (восточная часть Иссык-Кульской котловины) и Алайской долины (Памир), а также минеральные воды Киргизии, в частности, прииссык-кульские, ат-башинские, кара-кечинские, сузакские и бассейна реки Яссы Узгенского района. Из приведенного анализа видно, что воды и рассолы этих ме-

сторождений относятся к хлоркальциевому типу; кроме высокого содержания жизненно важных элементов, они включают и соли MgCl_2 и CaCl_2 , т. е. принадлежат ко второму классу по Курнакову.

Для графического изображения процесса испарения рассола Джергалана мы пренебрегли содержанием сульфата кальция, а соли хлоридов пересчитали на сумму солей, имея в виду, что система Na , Mg , Ca , Cl четырехкомпонентна. Так как содержание хлористого магния и кальция в исследуемых жидких фазах сравнительно невелико, на фигуре изображена вершина треугольной диаграммы, отвечающая 100%-ному содержанию хлорида натрия.

При дальнейшем испарении фигуративные точки жидких фаз хорошо ложатся на прямой луч кристаллизации, который достоверно указывает на кристаллизацию поваренной соли. Направление луча кристаллизации указывает, что после садки поваренной соли, в осадках начнет выпадать гексогидрат хлорида магния. Следует отметить, что при нанесении фигуративных точек жидких фаз на диаграмму пренебрегали содержанием бикарбоната и сульфата кальция, содержание которых сравнительно невелико. На основании полученных данных можно заключить, что рассолы Джергалана по своему составу коренным образом отличаются от рассолов, приуроченных к третичным хлоридо-сульфатным месторождениям Тянь-Шаня, а также дает основание предполагать, что в этом районе могут быть соляные пласты более древнего происхождения. Кроме того, в восточной части Прииссыккуля есть ряд минеральных источников, характеризующихся повышенным содержанием солей сероводородной кислоты. Поэтому исследование вод, несомненно, представляет исключительный интерес как соляных отложений вообще и минеральных вод Киргизии в частности.

Чтобы подтвердить хлоридный тип соляных отложений Алайской долины (Памир), было решено провести сопоставление данных их химического состава на физико-химической диаграмме. С этой целью состав ряда наиболее типичных соляных пород был пересчитан на индексы по Иенекке. Фигуративные точки, отображающие состав пород, нанесены на квадрат Иенекке. Который может быть диагонально Na_2Cl_2 — CaSO_4 разделен на два треугольника: Na_2Cl_2 — Na_2SO_4 — CaSO_4 ; Na_2Cl_2 — CaSO_4 — CaCl_2 , фигуративные точки, соответствующие составам исследуемых пород, ложатся на диаграмме в треугольнике Na_2Cl_2 — CaSO_4 — CaCl_2 , т. е. ниже названной выше диагонали. Такое расположение точек показывает, что соляные породы месторождения Алайской долины не содержат сульфата натрия и должны быть отнесены к хлоркальциевому типу. Такой тип месторождений в Киргизии встречается редко и по происхождению чрезвычайно интересен. Кроме

хлоридов натрия, кальция и магния, образцы содержат из сульфатов лишь гипс или ангидрит. Выше рассмотренный материал позволяет установить, что растворимая в воде часть соляных пород месторождения в основном представлена хлоридом натрия. Это свойство ценно для использования их в качестве кормовой соли, употребляемой для минеральной подкормки домашних животных Алайской долины и прилегающих к ним районов республик Средней Азии.

Показано, что породы изучаемого месторождения по составу резко отличаются от пород сульфатно-хлоридных отложений Центрального Тянь-Шаня. Это проявляется прежде всего в том, что соляные породы Алайской долины характеризуются отсутствием в них сульфата натрия и, следовательно, глауберита. В этом смысле месторождение Алайской долины по своему возрасту и минералогическому составу резко отличается от соляных отложений Тянь-Шаня. На соляном месторождении Алайской долины имеются выходы соляных источников (табл. 2). Рассолы их по классификации Курнакова должны быть отнесены ко 2-му классу. Их коэффициент мета-

морфизации $\frac{MgCl_2}{MgSO_4}$ равен нулю или очень близок к нему.

Большого внимания заслуживают генетические особенности месторождения, так как оно является довольно редким хлоридным типом соленосных отложений не несущих в себе глауберита. Для освещения генезиса приведем некоторые геохимические данные по положению месторождения. Солевмещающие отложения Куказык представлены интенсивно дислоцированной пестроцветной толщей верхнеюрского возраста (сеноманский ярус) и сложены в основном алевролитами и глинами, причем зачастую наблюдается переслаивание красноцветных и серо-зеленых глин. В большинстве случаев глины огипсованы: гипс встречается как в виде отдельных кристаллов, так и в виде бесформенных масс. В нижней части чаще соленосной толщи залегают серо-зеленые гипсоносные глины, выше прослеживаются пестроцветные глины, представленные переслаиванием серо-зеленых и розовых глин, несущих в себе отдельные линзы, прослои и горизонты галита. В массе соли присутствуют окатыши глинистого состава размерами до 2—4 см в диаметре, а также галечниковый и гравийный материал. Реже встречаются отдельные горизонты солей, не несущие в себе заметных количеств терригенного материала.

Таким образом, главной геохимической особенностью данного месторождения является отсутствие соединений калия и глауберита, хотя в соленосных месторождениях Тянь-Шаня глауберит содержится в весьма значительном количестве, а калий почти отсутствует.

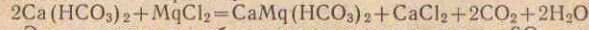
Таблица 2

Химический состав вод некоторых соляных источников отложений Киргизии

Наименование источников	Ca (HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	Сумма солей	Индексы по Тейлору		K _g	K _s	K _m	Примечание
							Mg	SO ₄				
1. Кичик-Куль источник № 1	—	0,272	1,440	8,544	0,188	10,444	16,20	97,80	0,03	1,19	—	
2. Джелды-Су, ст. Джор-баш	0,04	0,146	0,07	0,18	0,10	0,536	21,50	68,40	0,81	2,10	—	
3. Джелды-Су соляной источник	0,06	0,207	0,64	5,49	0,49	6,887	11,00	91,30	0,04	0,32	—	
4. Джелды-Су соляной источник Юрьевка	0,05	0,204	0,72	9,74	0,38	11,094	7,70	95,80	0,02	0,28	—	
5. Джелды-Су скважина № 2	0,03	0,294	0,44	2,88	23,52	27,104	1,70	10,70	0,083	0,543	—	
6. Коккорка, источник правого склона Чон-Туз	0,03	0,065	0,79	7,14	19,80	27,92	2,90	25,10	0,009	0,082	—	
7. Коккорка, Шор-Булак, Кичи-Туз	0,03	0,197	0,18	1,30	2,74	4,54	4,30	32,50	0,142	1,09	—	
8. Коккорка, колодец в горе Тон-Туз	неопн	0,115	0,74	2,52	24,83	28,20	2,60	10,10	0,046	0,155	—	
9. Алабуга-Нарын, на левом склоне Улу-Туз	0,027	0,272	0,41	6,43	9,41	16,549	2,60	37,70	0,0123	0,663	—	
10. Аравское море	0,034	0,013	0,143	0,13	0,25	0,57	28,08	49,71	0,10	0,09	—	
11. Кайнайма-Туз, Джер-галан, недалеко от Мисс-Кия, Чуль-Адыр	0,09	0,003	0,30	3,02	24,00	27,41	1,11	1,40	0,001	0,01	—	

Наименование источников	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	Сумма солей	Индексы по Йенсону		K _g	K _s	K _{mq}	Примечание
							Mg	SO ₄				
12. Кетмень-Тюбе, ист. № 1	неопр.	0,096	1,42	3,29	20,33	25,135	5,6	16,70	0,030	0,067	—	
13. Кетмень-Тюбе, ист. № 2	неопр.	0,034	0,74	4,49	22,86	28,121	2,6	16,20	0,0076	0,046	—	
14. Турук-Туз, вост. источник	0,031	0,048	3,773	0,76	22,49	28,98	13,70	15,19	0,063	0,0117	—	KCl — 1,88
15. Турук-Туз, зап. источник	0,035	0,054	2,560	0,421	23,702	28,27	9,54	1,152	0,168	0,176	—	KCl — 1,26
16. Турук-Туз, что восточнее плеса глауберита	0,036	0,045	4,970	3,602	5,15	14,27	36,50	60,19	—	—	—	
17. Буром-Джар, источник	неопр.	1,109	1,02	2,00	23,70	26,81	3,74	9,97	—	—	—	KCl — 0,42
18. Камыш-Курган, источник	неопр.	0,244	0,66	2,55	24,69	27,98	2,33	8,81	—	—	—	KCl — 0,040
19. Алайский, ист. на левом берегу р. Туз-Су	0,019	0,462	—	—	25,787	26,507	—	—	—	—	—	KCl — 1,46 MgCl ₂ — 0,21 CaCl ₂ — 0,12
20. Алайский ист. —>—	0,020	0,443	—	—	25,451	26,090	—	—	—	—	—	KCl — 0,101 MgCl ₂ — 0,044 CaCl ₂ — 0,043
21. Джергалан, ист. № 1	—	0,385	—	—	11,580	12,144	—	—	—	—	—	MgCl ₂ — 0,063 CaCl ₂ — 0,116
22. Озеро Иссык-Куль	0,041	0,007	0,148	0,124	0,262	0,582	71,7	48,40	—	—	—	

Как видно из приведенных данных, солеобразование на месторождении Алайской долины шло в хлоридном водоеме. На основании этих данных можно проанализировать геохимические условия осадкообразования в рассматриваемом солеродном бассейне и восстановить те условия, при которых шел процесс солеобразования. Прежде всего следует отметить, что участок, занятый солеродным бассейном, имел весьма ограниченные размеры и представляли собой, вероятнее всего, небольшую лагуну, временами соединявшуюся с верхнеюрским морем, причем реками, вернее небольшими ручьями, с суши переносились в лагуну пресные воды. Пресные воды имели сезонный характер, т. е. режим питания лагун ими был неравномерный. Так, в период наибольшего притока воды с суши соленосные отложения обогащались терригенным материалом, частично размывались ранее отложившимися осадками (красные и зеленые глины, которые в результате размыва перетолкались в виде окатышей). О близости береговой линии свидетельствует засорение пластов глин и солей грубообломочным терригенным материалом. Кроме того, наличие красноватых отложений, в основном глины, свидетельствует об окислительных условиях осадконакопления, что обычно происходит в зоне притока пресных вод. Следует отметить, что в связи с широким распространением в области сноса карбонатных пород и почти полным отсутствием изверженных приносимые с суши в лагуну воды были гидрокарбонатными и содержали значительное количество растворенного кальция и магния. Приносимые в лагуну пресными водами кальций и магний быстро связывались с находившимися в бассейне сульфат-ионами SO₄ и выпадали в осадок в виде гипса CaSO₄·2H₂O, т. е. 2Ca(HCO₃)₂ + MgSO₄ = CaMg(CO₃)₂ + CaSO₄·2H₂O + 2CO₂ и далее после потери SO₄



Этими реакциями объясняется не только потеря SO₄, но и образование CaCl₂ и повышение концентрации ионов хлора. Ионы хлора и натрия при достижении определенной критической концентрации начинают соединяться и выпадать в осадок в виде галита.

Поэтому вероятнее всего, что одна из наиболее интересных геохимических особенностей солесного месторождения Алайской долины — отсутствие в нем глауберита объясняется резко сниженным содержанием в воде солеродного бассейна сульфат-ионов SO₄ в результате их взаимодействия с кальцием и магнием, приносимыми пресными водами и уходящими вместе с ними в осадок в виде гипса.

Второй весьма интересной геохимической особенностью соляных месторождений Киргизии является отсутствие в солях соединений калия. Кларки натрия и калия в осадочных поро-

дах (область сноса в районе месторождений сложна исключительно осадочными породами), по данным А. П. Виноградова, соответственно равны 0,66 и 2,28, т. е. кларк калия намного выше. Казалось бы, что калий в процессе солеобразования должен играть доминирующую роль, однако, как известно из геологической истории земли, в гипергенных процессах особенно доминирующая роль принадлежит натрию. Это объясняется различной подвижностью данных элементов в зоне гипергенеза, т. е. соединения калия труднее подвергаются разрушению по сравнению с соединениями натрия, а в случае разрушения быстрее образуют труднорастворимые соединения в коре выветривания. В работе М. Г. Валяшко также приведены данные о распространении щелочных металлов в изверженных и глинистых породах и в морской воде. На основании этих данных можно прийти к выводу, что калий, рубидий, цезий и литий избегают морской воды благодаря процессам адсорбции, удерживающим в глинистых осадках калий и другие щелочные металлы. Это, видимо, одна из причин отсутствия соединений калия в соленосных отложениях Киргизии, тем более, что продуктивные горизонты приурочены к мощным пластам глин и, вероятнее всего, глины попадая в солеродный бассейн в виде коллоидов, адсорбировали ионы калия и уносили их в осадок. О возможности адсорбирования калия из раствора глинистыми коллоидами, выпадающими в осадок свидетельствует тот факт, что в рассолах соленосных источников месторождений Тунук-Туз, Куказык, выщелачивающих вышеотмеченные соленосные толщи глин, обнаруживаются повышенные содержания калия. По-видимому калий выщелочен из глин, в которых он находился в адсорбированном состоянии. Следует также отметить, что даже в самых благоприятных условиях вряд ли калий мог бы накапливаться в значительном количестве, так как прилегающие части Заалайского хребта и Центрального Тянь-Шаня, являющиеся областью сноса, сплошь сложены осадочными породами; изверженных (интрузивных и эффузивных) пород здесь нет, а, как известно, в осадочных породах содержание калия значительно ниже, чем в изверженных. В связи с этим следует отметить, что в озерах и бассейнах, питающихся водами выщелачивания осадочных пород, мало вероятно образование сколь-либо значительных отложений солей калия.

Многолетние исследования по данному району показали значительно более широкое распространение верхнеюрских соляных месторождений на юге Средней Азии. Все они, видимо, имеют общий генезис с соляными куполами южного Таджикистана и продолжают на запад до калийных месторождений юго-восточного Туркменистана. Бессульфатность соляных месторождений Юга Средней Азии также можно объяснить тем, что они являются отложениями моря, которые не только

отделились от мирового океана, но и подвергались энергичным процессам метаморфизации, приведшим к почти полному исчезновению сульфатов. Садка солей юга Средней Азии, особенно в ее западной части, дошла до начала кристаллизации карналлита. Далее рассолы этого концентрированного моря были отнесены на запад, где и образовали калийные месторождения средней фазы кристаллизации карналлитов, но затем в силу каких-то тектонических причин остатки рассолов этого моря были смешаны или сброшены в мировой океан. Последующие процессы внедрения более пресных вод привели к разложению большей части карналлитов и к отложению сильвинитов вторичных соляных образований.

В противоположность бессульфатным верхнеюрским отложениям Юга Средней Азии отложения Тянь-Шаньской соленосной свиты, в которую входят месторождения, начиная от Камыш-Кургана в северо-западной части Ферганской долины и кончая территорией за пределами Тянь-Шаня, а по ширине от северных предгорий Киргизского хребта до южных склонов хребта Какшал-Тоо относятся к верхам неогена и низам палеогена и отличаются повышенной сульфатностью. Эта Тянь-Шаньская соляная провинция является реликтом внутриконтинентального ультрасульфатного моря, в многочисленных лагунах которого образовались соляные толщи, с включением таких минералов, как глауберит, галит, тенардит, гипс, астраханит и др. По масштабам этих ультрасульфатных отложений их следует признать уникальными.

Соляные отложения Киргизии представляют исключительно большую ценность для создания химической промышленности Средней Азии, так как являются крупной базой галургического сырья.

3. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ ТЯНЬ-ШАНЯ

Как показали исследования последних лет, соленосные отложения межгорных впадин Тянь-Шаня представляют редкий случай интенсивного континентального соленакопления, отличающегося исключительно широким распространением глауберитовой минерализации.

На основании сравнения существующих классификаций водоемов по легкорастворимым солям и карбонатному режиму и изучения физико-химических особенностей соляных отложений Тянь-Шаня можно прийти к выводу, что они могли образоваться в водоемах углекальциевый карбонатный класс Арало-Каспийского подтипа. Такой подход позволил нам объяснить парагенезис солевых и карбонатных минералов и пути мета-

морфизации древних рассолов. Своеобразие гидрохимии водоемов Тянь-Шаня обусловлено исключительно речным водным питанием, которое приносило, кроме растворенных веществ, большое количество терригенного материала, осаждающегося одновременно с соляными минералами.

Питающие воды должны были быть насыщены относительно карбонатов, сульфатов и хлоридов кальция и натрия. Смешивание вносимых вод сильно минерализованным сульфатно-хлоридным рассолом водоемов приводило к процессам их метаморфизации. Такое своеобразие гидрохимии водоемов и являлось причиной особого минералого-петрографического состава континентальных соленосных и гипсоносных отложений Тянь-Шаня, что и привело к признанию первичности глауберитовой минерализации.

Совокупность многих факторов позволяет прийти к выводу, что рассолы, послужившие основой образования соляных отложений Тянь-Шаня, в качестве главных компонентов должны были содержать сульфаты натрия, кальция, магния, а также хлорид натрия в таких концентрациях и отношениях, которые необходимы для образования глауберита. Полученные данные показывают, что в различных районах месторождений из сульфатно-хлоридных растворов выделялись соли неодинакового состава: в одних случаях глауберит встречается в подчиненных количествах, в других является доминирующим минералом. Тем не менее, образование всех обнаруженных ассоциаций соляных минералов, наблюдающихся в различных соляных отложениях, может быть объяснено на основе изучения взаимной системы из хлоридов, сульфатов кальция, натрия и магния.

Древние водоемы должны были накапливать в растворе ионы Na, Ca, Mg, SO₄, Cl, выделявшиеся из раствора преимущественно в форме глауберита $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NaSO}_4 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 \cdot \text{NaSO}_4 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

В достаточно концентрированных растворах сульфата натрия он растворяется инкогерентно, что сопровождается выделением в твердую фазу глауберита и карбонатных минералов. Поэтому глауберит в природе мог образоваться следующими путями:

а) в результате испарения разбавленных растворов в твердую фазу первым выпадает гипс, который впоследствии под действием достаточно концентрированных растворов в определенных условиях образовался в глауберит;

б) в результате поступления ионов Ca в раствор длительно сохранялась необходимая для кристаллизации глауберита концентрация. Оба эти варианта могли иметь место в природе, т. е. испарение растворов не могло происходить без колебания температур и концентрации.

Как показывает опыт, глауберит может выпадать в осадок в растворах менее концентрированных, чем равновесные с ним. Это возможно лишь в том случае, если он возникает за счет гипса донной фазы. Такое явление объясняется тем, что в этом случае глауберит получается сложно: через промежуточные гидратированные двойные сульфаты, захватывающие много воды, вследствие чего могут происходить местные перенасыщения раствора. Поэтому мы считаем, что глауберит в природе образуется прямой кристаллизацией из раствора, так и в результате взаимодействия хлоридно-сульфатного раствора с гипсом. Кристаллы глауберита, выпавшие прямо из раствора, отличаются от кристаллов, образовавшихся в результате через двойных гидратированных сульфатов, что подтверждено нами экспериментально.

Изучение изотермы системы Na, Ca, Mg, SO₄, Cl и H₂O при 20, 25, 35, 60, 90 и существующих в природе парагенетических ассоциаций глауберита с гипсом, галитом, тенардитом и астраханитом позволило установить, что глауберитовые соляные отложения Тянь-Шаня могли образоваться из хлорид-сульфатных растворов. По концентрации эти растворы были

близки к насыщению с отношением $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{NaCl}}$ близким к 6. Солеотложения же с преобладающей галитовой минерализацией должны были возникнуть в результате испарения рассолов с отношением $\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ больше 6. Резкая подчиненность тенардитовой и астраханитовой минерализации, а также отсутствие первичного мирабилита в отложениях глауберитового типа говорит о том, что в большинстве случаев ион SO₄ из жидкой в твердую фазу уходил в форме глауберита. Эти теоретические концепции подтверждены расчетами составов первичных растворов, произведенными на основании детального изучения открытых соляных обнажений, имеющих на некоторых месторождениях Тянь-Шаня.

По вопросу о генезисе глауберита в природе среди исследователей существовали две основные точки зрения:

1. При нормальном испарении морской воды глауберит как продукт первичной кристаллизации и раствора не образуется (Вант-Гофф, Данс, Хилл, Виллс и др.).
2. Глауберит непосредственно кристаллизуется из хлоридно-сульфатных растворов как первичный минерал (Щербина, Лепешков, Батырчаев, Дружинин, Мустаев, Зиновьев).

Таким образом, для подтверждения тех или иных взглядов относительно образования глауберита в природе необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала и его изучение.

В связи с вышеизложенным приведем некоторые данные, полученные в результате изучения метаморфизации природных хлоридно-сульфатных рассолов Киргизии, а также взаимодействия твердого и растворенного гипса с хлоридно-сульфатными растворами. При исследовании многочисленных самоизливающихся соляных источников Тянь-Шаня нами было отмечено, что при хранении этих рассолов в закрытых сосудах, т. е. при отсутствии испарения, из некоторых проб выделялись двойные гидратированные сульфаты натрия и кальция. Явление кристаллизации двойных гидратированных сульфатов из природных рассолов при отсутствии испарения и при изменении лишь температурных условий наблюдалось впервые.

Сопоставляя данные химического анализа рассолов до и после садки двойных сульфатов кальция и натрия, можно отчетливо видеть, что природные рассолы при 20° при отсутствии испарения претерпевают в химическом составе резкую метаморфизацию, обусловленную выделением в твердую фазу двойных сульфатов кальция и натрия и потерей кристаллизационной воды. При этом конечным продуктом взаимодействия оказывается глауберит. Однако в зависимости от состава первичного раствора скорость образования в них глауберита различна.

Дальнейшие опыты также ясно показали, что глауберит образуется после садки двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллы глауберита по своей величине резко отличаются от кристаллов двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция. Они образуются и увеличиваются в размерах задолго до того, как из донной фазы исчезают последние нитевидные кристаллы двойных гидратированных сульфатов кальция и натрия. Из этого можно сделать вывод, что глауберит образуется не из двойных гидратированных сульфатов кальция и натрия в результате их дегидратации, а кристаллизуется непосредственно из раствора после садки этих двойных гидратированных сульфатов. С целью проверки этого положения испытуемый рассол осветляли путем отделения от осадка двойных сульфатов после начала кристаллизации глауберита и затем помещали в термостат при 40°. Для предотвращения испарения воды применялась тщательная герметизация. Через двое суток из раствора начал кристаллизоваться непосредственно глауберит. Через несколько суток отдельные кристаллы увеличились. Так как в естественных рассолах наряду с главными компонентами содержатся также небольшое количество карбонатов и соли магния, то возник вопрос, не оказывают ли эти соли влияние на кристаллизацию двойных сульфатов кальция и натрия. Опыт показал, что присутствие в растворе небольших количеств гидрокарбоната кальция и со-

лей магния не оказало влияние на двойных сульфатов кальция и натрия.

На основании вышеизложенного можно отметить, что из хлоридно-сульфатных рассолов, содержащих небольшое количество растворимого сульфата кальция, первыми кристаллизуются двойные гидратированные сульфаты кальция и натрия. Затем после достижения какого-то определенного равновесия между твердой и жидкой фазами из растворов начинает кристаллизоваться глауберит. Образование последнего вызывает нарушение равновесия между жидкой фазой и двойными сульфатами твердой фазы, вследствие чего последние начинают растворяться, а в твердой фазе продолжает накапливаться глауберит.

При изучении метаморфизации природных сульфатно-хлоридных растворов было установлено, что двойные гидратированные сульфаты кальция и натрия кристаллизуются из растворов, не находящихся в контакте с твердым гипсом. Поэтому представляло интерес попытаться получить эти двойные сульфаты простым смешиванием растворов, насыщенных CaSO_4 и Na_2SO_4 . Проведенные опыты дали положительные результаты.

К приготовленным при 60° насыщенным раствором сульфата натрия постепенно при сильном перемешивании прибавляли растворы, взаимно насыщенные в отношении CaSO_4 и хлорида натрия, имевшие ту же температуру. При этом наблюдалась следующая картина. При добавлении первых порций второго раствора к первому видимых изменений в смеси не происходило. Только после приливания определенного количества второго раствора начиналось обильное выпадение хлопьевидного осадка, состоящего из игольчатых кристаллов. После того, как выпадение осадка прекратилось, раствор отфильтровывали при температуре 60° и в герметически закрытой колбе помещали в термостат при 20°. Через 3—4 часа после начала охлаждения из него вновь начинали выпадать кристаллы и через 12 часов образовался обильный пушистый осадок, состоящий из длинных нитевидных кристаллов.

Опыты показывают, что двойная гидратированная соль кальция и натрия существует в растворах, ненасыщенных относительно хлорида и сульфата натрия. Твердые фазы содержат переменное соотношение сульфата натрия к сульфату кальция, т. е. наблюдается колебание молекулярных отношений $\text{Ca}:\text{Na}$ = от 1:1,2 до 1:1,5 и содержания кристаллизационной воды. При этом имеются двойные гидратированные сульфаты и не исключена возможность образования предельных твердых растворов между этими соединениями. Таким образом, в данном случае, как и при метаморфизации естественных соляных растворов, образование двойных сульфатов связано лишь с изменением температуры рассолов при отсутствии ис-

парения воды. Если к взаимно насыщенному раствору CaSO_4 и хлорида натрия постепенно прибавлять (при 60°) насыщенный раствор сульфата натрия, то в донную фазу выпадает лишь гипс; двойные сульфаты натрия и кальция при этом не образуются. Следует отметить то обстоятельство, что порядок введения компонентов в раствор обуславливает образование различных соединений. Это, несомненно, зависит от того, что постепенное введение компонентов создает различную концентрацию ионов натрия и сульфатов кальция, что и влияет на конечный результат экспериментов.

Выше было отмечено, что если хлоридно-сульфатный раствор отделить от двойных гидратированных сульфатов кальция и натрия в тот момент, когда в донной фазе появляются первые кристаллы глауберита, то при отсутствии испарения при 40° в рассоле будет продолжаться кристаллизация глауберита. Кристаллы двойных гидратированных сульфатов кальция и натрия образовываться не будут. Этот факт подтверждает, что кристаллизация глауберита происходит после двойных гидратированных сульфатов. Было интересным проверить это на искусственных растворах, содержащих только ионы Na , Ca , Cl , SO_4 . Для этого был приготовлен хлоридно-сульфатный раствор, который к моменту появления в донной фазе среди кристаллов двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция кристаллов глауберита имел состав (%) $\text{CaSO}_4=0,08$; $\text{Na}_2\text{SO}_4=3,80$; $\text{NaCl}=23,77$ сумма солей — 27,65; $\text{H}_2\text{O}=72,35$. Раствор отфильтровывали в донной фазе, фильтрат (первые порции фильтрата были отброшены) в закрытой колбе, исключавшей испарение, помещали в термостат при 40° . Через 23 часа в донной фазе появились кристаллы глауберита, которые в следующие сутки росли численно и укрепились. Через 4 суток, когда прекратилось видимое выделение кристаллов, осадок отфильтровывали. В фильтрат объемом в 150 мл вносили 0,5 г CaSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$. Раствор, содержащий твердый гипс вновь помещали в термостат при 40°C . Через пять суток внесенный гипс полностью превратился в глауберит, что показало начало образования глауберита из донного гипса. Двойные гидратированные сульфаты при этом опыте не образовались.

Эти опыты подтвердили, что глауберит кристаллизуется из рассолов после садки из них первоначально двойных гидратированных сульфатов кальция и натрия не являются продуктом прямой дегидратации последних. Присутствие карбонатных ионов и ионов магния не оказывает заметного влияния на механизм образования глауберита.

На основании проведенных опытов можно предположить, что существуют растворы, из которых непосредственно выделяется глауберит или которые «превращают» гипс в глаубе-

рит. С целью подтверждения этого предположения провели ряд опытов. Для этого приготовили отдельные хлоридно-сульфатные растворы, близкие по содержанию в них хлорида и сульфата натрия к растворам, равновесным с глауберитом, а также провели несколько опытов по определению порядка образования двойных сульфатов из смеси раствора сульфата натрия в присутствии гипса. Следует отметить, что образование в различных случаях двойных сульфатов или глауберита, несомненно, является функцией концентрации ионов натрия и кальция. Поэтому для выяснения зависимости этой функции от конкретных данных провели ряд расчетов и на основании которых построили физико-химическую диаграмму, используя при этом не только результаты своих экспериментов, но и литературные данные. Это позволило установить определенные линейные зависимости между концентрацией различных ионов и образованием тех или других форм двойных сульфатов натрия и кальция, т. е. выяснить степени концентрации этих ионов. Таким образом, следует отметить, что результаты экспериментов отчетливо показали возможность непосредственной кристаллизации глауберита из растворов определенного состава и двойных гидратированных сульфатов и что для образования глауберита или двойных сульфатов имеет значение не только концентрация сульфата кальция, но и ионов натрия SO_4 .

Выше было отмечено, что при внесении в хлоридно-сульфатный раствор, из которого до этого кристаллизовался глауберит, продолжается кристаллизация последнего без образования промежуточного соединения — двойного гидратированного сульфата натрия и кальция. Казалось бы, что гипс должен сначала превратиться в двойную гидратированную соль, но многочисленные опыты показали, что она в этих условиях не образуется. Поэтому, чтобы выяснить характер взаимодействия гипса с хлоридно-сульфатными растворами, необходимо было изучить взаимодействие последних (при различной степени насыщенности) с твердым гипсом. Для этого в качестве исходного был взят хлоридно-сульфатный раствор, насыщенный при 35° относительно Na_2SO_4 ($\text{NaCl}=22,76$ и $5,91\%$ Na_2SO_4). Другие растворы готовили разбавлением этого раствора соответствующими количествами воды. При этом количество солей в каждом растворе, взятом для опыта, было постоянным ($22,76 \text{ NaCl}$, $5,91 \text{ г Na}_2\text{SO}_4$); изменялась лишь их концентрация. В приготовленные таким образом растворы вносили по 4 г гипса. Смеси помещали в плотно закрытые колбы и тщательно перемешивали. За изменением формы твердых фаз вели микроскопические наблюдения. Пробы брали через 1—3 суток в зависимости от степени формы твердых фаз. Процесс изменения последних считали законченным, когда в

донной фазе гипса не было. Конечный раствор подвергли химическому анализу.

Наблюдениями установлено, что во всех опытах конечным продуктом взаимодействия между гипсом и сульфатно-хлоридными растворами являлся глауберит. В зависимости от концентрации исходного раствора процесс превращения гипса в глауберит протекал через различные стадии и с различной скоростью. В первом опыте весь взятый гипс превратился в глауберит через 48 часов, а в предпоследнем — через 720. В последнем опыте по истечении двух месяцев видимого взаимодействия гипса с растворами не обнаружено. В первых трех растворах превращение гипса в глауберит протекало с образованием промежуточного соединения — двойного сульфата натрия и кальция. Состав этих двойных сульфатов совпал с составом соединений, установленных Камароном, Робинзоном и др. В растворах, использованных для первого и второго опытов, глауберит появлялся лишь тогда, когда почти весь гипс превращался в промежуточное соединение. В третьем растворе только некоторая часть гипса образовала промежуточное соединение; глауберит в нем появился еще в присутствии относительно больших количеств в донной фазе. В растворах 4, 5 и 6 тщательные проведенные наблюдения во всех стадиях процесса не обнаружили возникновения промежуточного соединения.

Полученные результаты показывают, что механизм взаимодействия сульфатно-хлоридного раствора с гипсом зависит от концентрации жидкой фазы. В растворах, близких к состоянию насыщения, создаются благоприятные условия для образования $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в растворах же, более разбавленных, гипс непосредственно «превращается» в глауберит. Интересно отметить, что кристаллы глауберита, образующиеся при взаимодействии гипса с сульфатно-хлоридными растворами, по своей величине в десятки раз превышают размеры кристаллов исходного гипса. Это указывает на то, что глауберит кристаллизуется из раствора, но не является продуктом непосредственного взаимодействия твердого гипса и раствора. С целью проверки этого предположения был проведен следующий опыт. В колбу с раствором помещали сосуд с пористой перегородкой. После внесения в него 6 г $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (количество гипса взято произвольно) сосуд закрыли, чтобы гипс в твердом виде не смог попасть в колбу с раствором. Колбу с раствором также тщательно загерметизировали, чтобы предотвратить испарение воды. Таким образом, гипс в сульфатно-хлоридный раствор мог поступить только в растворенном виде. Указанное устройство помещали в термостат с температурой 40° . Через четверо суток в колбе с раствором появилась в небольшом количестве твердая фаза, состоящая только из глауберита. В со-

уде, куда был помещен гипс, последний полностью «превратился» в глауберит. Интересно отметить, что кристаллы крупнее, чем глауберитовые, образовавшиеся в колбе, куда перешел растворенный гипс. Даже если взаимодействие гипса с сульфатно-хлоридным раствором при соответствующих условиях сопровождается образованием не глауберита, а двойной соли иного состава, то в этом случае реакция протекает также за счет растворения ранее выпавшей в осадок соли. На микрофотографиях донной фазы, состоящей из гипса и двойной соли состава $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ видно, что кристаллы двойной соли возникают у граней растворяющихся крупных кристаллов гипса.

Следует также отметить, что глауберит кристаллизуется из раствора, но не является продуктом непосредственного взаимодействия. Поэтому слово «превращение» гипса в глауберит следует взять в кавычки.

Как было показано, двойной сульфат кальция и натрия состава $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ имеют тенденцию постепенного превращения в глауберит. Поэтому решено было исследовать, имеются ли такие условия, при которых соль $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ может существовать как стабильная. Это соединение выпадает в твердую фазу из растворов, имеющих более высокую концентрацию по Na_2SO_4 чем те, взаимодействие которых с гипсом заканчивается выделением глауберита. Поэтому после превращения всего гипса в двойную соль $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ в жидкую фазу решили внести такое количество Na_2SO_4 , которое ушло в твердую фазу. Опыт был поставлен так. При 40° готовили раствор, насыщенный относительно Na_2SO_4 и добавляли в него 2 г гипса. После выдерживания этой смеси в термостате в течение пяти суток, которое не сопровождалось появлением в твердой фазе глауберита, смесь выпаривали досуха на песчаной бане. Соль $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ в этих условиях оказалась устойчивой и кристаллов глауберита не обнаружилось.

С целью выяснения влияния наличия в жидкой фазе на взаимодействие раствора с гипсом опыт был повторен, но иначе. После полного превращения гипса в двойной сульфат и замещения убыли Na_2SO_4 в жидкой фазе в последнюю вводили только NaCl , чтобы получить раствор с максимальным содержанием в нем хлорида натрия. После охлаждения смеси до 40° жидкую фазу проанализировали. Ее состав оказался следующим: Na_2SO_4 — 8,28%; NaCl — неопределенные следы. Эти опыты убедительно показали, что двойной сульфат $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ ведет себя, как устойчивая соль, если равновесная жидкая фаза остается ненасыщенной относительно Na_2SO_4 . Для доказательств того, что остаток, который мы получили в результате испарения системы досуха, не содержит глаубе-

рита, он был подвергнут термографическому анализу, установившему, что термического эффекта, характерного для глауберита, действительно, не наблюдается.

Для того, чтобы убедиться, что $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ является устойчивым соединением в присутствии большого избытка сульфата натрия, опыт с насыщенным раствором Na_2SO_4 с добавкой гипса был снова повторен. В две колбы, содержащие по 50 мл ненасыщенного раствора сульфата натрия при 40° вводили по 2 г гипса. После превращения всего гипса в двойной сульфат в одну из колб добавляли такое количество Na_2SO_4 , которое ушло в твердую фазу. Через пять суток, убедившись, что в ней содержится исключительно нитеобразные кристаллы $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ (микроскопический анализ), в колбу ввели затравку глауберита весом 1,7534 г. Выдерживание этих смесей в термостате при температуре 40° в течение 20 дней не сопровождалось появлением в твердой фазе ромбических кристаллов в колбе с затравкой, в то время как в другой колбе образовались небольшие кристаллы глауберита и палочкообразные кристаллы. На основании результатов опытов по взаимодействию твердого гипса с сульфатно-хлоридным раствором можно заключить, что при определенных концентрациях солей хлоридно-сульфатный раствор взаимодействует с двойным гипсом. Конечным продуктом этого взаимодействия во всех случаях является глауберит.

В зависимости от концентрации исходного хлоридно-сульфатного раствора механизм взаимодействия различен. В более концентрированных растворах вначале образуются двойные соли сульфатов натрия и кальция (более богатые сульфаты натрия) и лишь при достижении в растворе определенной концентрации NaCl и Na_2SO_4 происходит образование глауберита. С исчезновением последних кристаллов гипса первоначально образовавшиеся кристаллы двойной соли переходят в раствор, из которого кристаллизуется глауберит. Менее концентрированные хлоридно-сульфатные растворы при определенном пределе содержания в них хлорида и сульфата натрия, взаимодействуя с твердым гипсом, обуславливают образование непосредственно глауберита. Реакция между хлоридно-сульфатным раствором и гипсом, как это убедительно показано, протекает в жидкой фазе, т. е. является гомогенной.

Как уже было сказано, в связи с широким распространением глауберита в соленосных отложениях нашей страны вопрос о его генезисе имеет не только теоретический, но и практический интерес. Поэтому необходимо было сравнить физико-химические особенности как природного глауберита, так и природных двойных сульфатов натрия и кальция. Для этого мы воспользовались нашими, литературными данными о современных соляных озерах юга Советского Востока. Так, на-

пример, в работе приведено объяснение образования глауберита в современном Кара-Богаз-Голе и в Иссык-Куле, что в настоящее время образование глауберита в природе происходит также в озерах Тузкыр (Хорезм), Аксунон (Фергана), а двойных гидратированных сульфатов — в Приаралье и в Волго-Эмбенском районе. Кроме того в Тянь-Шане обнаружен ряд содовых озер, в том числе одно большое Самын-Куль с минерализацией 6 г/л, CaCO_3 —1,08; MgCO_3 —1,96; Na_2CO_3 —26,76; NaHCO_3 —27,69; KHCO_3 —0,39; Na_2SO_4 —10,37; NaCl —31,96; несколько мелких (Беш-Куль и др.) с минерализацией от 250 до 400 мг/л. Исследование этих озер, несомненно, представляет исключительный интерес как соляных отложений вообще и содовых озер в частности.

4. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ СОЛЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТЯНЬ-ШАНЯ

Физико-химическими исследованиями океанических ископаемых соляных отложений занимались Вант-Гофф с сотрудниками. Курнаков и его ученики многое сделали в области развития физико-химического анализа и его применения к изучению и использованию соляных богатств СССР. Ими проведено классическое исследование четверной взаимной системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$. Следует отметить, что эта морская взаимная система не отражает специфики соляных равновесий, связанных с выделением двойных сульфатных солей кальция и натрия. Для познания условий процесса образования глауберита в природе, а также комплексной его переработки необходимо провести исследования солевых систем, усложненных присутствием солей кальция.

О необходимости постановки таких исследований говорил еще Курнаков, учитывавший большое научное и практическое значение этой системы, особенно при исследовании природных соляных отложений и водоемов континентального происхождения.

В связи с вышеизложенным вторая часть диссертации посвящена изучению физико-химических основ комплексной переработки соляных пород континентального происхождения и обоснованию путей их использования.

Для этой цели является уместным детальное рассмотрение тройной, четверной и пятерной систем, включающих двойные сернокислые соли кальция и натрия, которые были предметом изучения многих ученых у нас и за рубежом.

Слабая изученность систем затрудняет исследование более сложной пятикомпонентной системы Na , Mg , Ca , SO_4 , Cl , H_2O .

которая до сих пор надлежащим образом еще не изучена. Для получения насыщенных растворов систем в качестве исходных растворов брали разной концентрации растворы солей: Na_2SO_4 , NaCl , MgCl_2 , $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$.

Затем эти растворы каждый в отдельности или попарно при соответствующей температуре насыщали глауберитом, натриевой пентасолью, гипсом или ангидридом. Процесс получения насыщенных растворов при непрерывном интенсивном перемешивании раствора с соответствующими твердыми фазами продолжался в течение двух—пяти суток. В опытах, проведенных с контролем наступления равновесия по иону Ca и SO_4 , установлено, что для наступления равновесия по глаубериту и гипсу достаточно произвести перемешивание растворов с указанными твердыми фазами в течение 24—48 часов. В тех случаях, когда в растворе из гипса образовался ангидрид, равновесие устанавливалось очень медленно — 15—20 суток. Чтобы избежать этого, в качестве твердой фазы брали готовый, т. е. заранее приготовленный ангидрид. Глауберит, необходимый для проведения исследований, получали по известной методике Вант-Гоффа. Ввиду того, что глауберит, натриевая пентасоль гипс и ангидрид под микроскопом хорошо отличаются друг от друга, твердые фазы на анализ не отбирали, а наличие их контролировали с помощью микроскопа.

В первом разделе настоящей главы, изложены результаты изучения трехкомпонентной системы сульфат натрия — сульфат кальция — вода при 60° и 90°. На изотерме при 60° изображены три кривые. Одна принадлежит метастабильному при этой температуре гипсу, другая — ангидриду и третья — глаубериту, а при 90° на ней 5 ветвей, соответствующих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; CaSO_4 и Na_2SO_4 . Ветви, отвечающие солям $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и частично $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными, заполняя пробел в политерме этой системы, причем те и другие могут служить физико-химической основой для переработки собственно глауберитовых пород.

В следующем разделе приведены результаты изучения системы хлористый натрий — сернокислый натрий — сернокислый кальций — вода, изученной при 20, 25, 35, 60 и 90°. Вторичное изучение этой системы предпринято для того, чтобы уточнить, а главное прокоррелировать наши данные с литературными. Это позволило установить, некоторые расхождения в определении поля, кристаллизации гипса, ангидрида, глауберита и тригидрата пентакальция сульфата, что сведения о растворимости указанных соединений при температурах 60° и 90° получены впервые, так как нами ставилась цель по-

лучить концентрированные растворы хлористого натрия, годные для электролиза. Следует отметить, что линии, соответствующие концентрациям хлористого натрия, близким к насыщенным, лежат почти на оси абсцисс или очень близко к ней, т. е. содержание NaCl — 25,75, Na_2SO_4 — 0,022%. Это говорит о том, что в данном случае равновесные растворы почти не содержат сульфаты натрия. Скорость превращения гипса, а также натрия — пентасоли в ангидрид при температуре 60° весьма мала, и это обстоятельство может иметь практическое значение, так как позволяет получать концентрированные рассолы хлористого натрия, свободные от сульфата натрия (табл. 3, т. 21, 22, 23). Такие рассолы, непосредственно без дополнительной очистки, могут быть использованы для электролиза солей Кетмень-Тюбе, организуемого электрохимического комбината в районе Токтогульской ГЭС. Поэтому полученные результаты наряду с литературными могут служить в качестве теоретической основы для разработки метода комплексной переработки галит-глауберитовых и галит-тенардитовых соляных залежей, обнаруженных в соляных месторождениях юга Советского Востока.

Система Na , Mg , Ca , SO_4 , Cl , H_2O , как выше указывалось, до сих пор методов растворимости не изучалась. Нами она исследовалась при температуре 25, 30° и частично при 28°. Полученные данные более подробно приводятся по составу раствора, насыщенных тремя солями: NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На диаграмме приведены соответствующие данные, из которых видно, что изотерма 25° состоит из трех ветвей: кривая АВ соответствует составу растворов, насыщенных солями

NaCl , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
кривая ВС — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

кривая ДЕ — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, при 25° к полю глауберита, окаймленного контуром АВСДЕСА, примыкают поля галита, астраханита и мирабилита, одновременно с указанными солями присутствует гипс. Как видно из полученных данных (табл. 4), поле глауберита занимает наибольшую часть площади всего графика Иенеке (см. литер. 29, фиг. 2).

На изотерме 35° поля глауберита (АВСОА) занимает несколько большую площадь, чем при 25°. При этой температуре исчезло поле мирабилита, несколько уменьшилось поле NaCl и отодвинулось к грани MgSO_4 — MgCl_2 поле астраханита.

На диаграмме расположены две кривые, характеризую-

Таблица 3

Растворимость кальциевых солей
в системе $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 60°C

№№ пп.	Темпера- тура	Состав жидкой фазы, вес %				Твердая фаза
		NaCl	Na_2SO_4	CaSO_4	сумма солей	
1.	60	1,62	17,34	0,170	19,13	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
2.	»	3,96	14,19	0,136	18,29	то же
3.	»	6,99	10,66	0,120	17,77	—»
4.	»	9,95	7,91	0,103	17,96	—»
5.	»	14,67	6,57	0,069	21,31	—»
6.	»	15,65	5,89	0,067	21,61	—»
7.	»	16,82	4,87	0,057	21,75	—»
8.	»	17,26	4,30	0,074	21,63	—»
9.	»	21,43	2,63	0,085	24,14	—»
10.	»	21,48	2,56	0,084	24,12	—»
11.	»	21,83	2,21	0,088	24,13	—»
12.	»	26,26	1,06	0,122	27,44	—»
13.	»	26,54	1,21	0,096	27,85	—»
14.	»	16,08	3,69	0,142	19,91	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ $+\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
15.	»	3,69	11,20	0,189	15,08	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ $+\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16.	»	3,82	10,92	0,188	14,93	то же
17.	»	5,18	10,73	0,181	16,09	—»
18.	»	8,30	7,60	0,164	16,06	—»
19.	»	13,67	3,91	0,180	17,76	—»
20.	»	19,25	1,22	0,260	20,73	—»
21.	»	23,51	0,185	0,420	24,11	—»
22.	»	24,56	0,067	0,476	25,13	—»
23.	»	25,75	0,022	0,470	26,24	—»

Растворимость на линиях совместной кристаллизации глауберита и гипса
в системе $\text{Na, Mg, Ca, SO}_4, \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 25, 28 и 35°C

Разрез I. $\frac{\text{MgCl}_2}{\text{NaCl}} = 0,2815$

Таблица 4

Темпе- ратура	Состав жидкой фазы, вес %					Индексы		Твердая фаза
	NaCl	MgCl_2	Na_2SO_4	CaSO_4	$\frac{\text{NaCl} + \text{MgCl}_2}{\text{MgCl}_2}$	SO_4	Mg	
35	5,76	1,46	16,12	0,040	6,65			глауб. + гипс
35	11,12	3,13	8,91	0,037	14,25			—»
35	16,73	4,71	2,95	0,104	21,44			—»
35	19,23	5,41	2,0	—	24,64	5,99	24,13	—»
28	5,07	1,43	21,71	—	6,50			глауб. + мираб.
28	11,01	3,10	9,98	—	14,12			глауб. + гипс
28	16,66	4,69	3,73	—	21,35			—»
28	19,48	5,48	2,45	—	24,96			—»
25	16,75	4,71	4,12	—	21,46			—»
25	18,67	5,25	2,93	—	23,92	8,75	23,42	—»
Разрез II. $\frac{\text{NaCl}}{\text{MgCl}_2} = 0,9531$								
—	10,68	10,18	—	—	20,86	0	53,90	глауб. + гипс
35	3,19	3,04	16,63	0,066	6,23			—»
35	7,12	6,78	10,37	0,048	13,90			—»
35	10,38	9,90	4,72	0,092	20,28			—»
35	12,03	11,47	3,30	0,084	23,50	9,42	48,85	—»
28	3,12	3,17	21,98	—	6,29			—»
28	7,09	6,76	10,73	—	13,85			—»
28	10,26	9,78	5,51	—	20,04			—»
28	11,64	11,09	4,14	—	22,83			—»
25	3,69	3,52	18,77	0,14	7,21			—»
25	10,28	9,80	5,90	0,086	20,08			—»

Разрез III. $\frac{MgCl_2}{NaCl} = 2,59$

Температура	Состав жидкой фазы, вес %					Индексы		Твердая фаза
	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaCl+MgCl ₂	SO ₄	Mg	
—	7,07	18,34	—	—	—	—	76,1	
35	4,53	11,84	9,06	—	16,37	—	—	глауб. + гипс
35	6,27	16,28	5,32	—	22,25	14,29	65,29	гл. + гипс + NaCl
	3,88	11,97	9,14	0,094	13,02			
28	4,47	11,60	10,04	—	16,07			→
28	6,0	15,56	6,71	—	21,56			→
25	2,20	5,70	18,13	0,11	7,90	61,9	29,1	→
25	4,23	9,78	12,43	0,066	14,01			
25	4,46	11,57	11,24	—	16,03			→
25	5,92	15,36	7,16	—	21,28	19,26	61,5	→

Разрез IV (диагональ Na₂SO₄—MgCl₂).

35	7,72	16,62	0,087					глауб. + гипс
35	14,76	11,95	0,054					→
35	18,95	10,26	0,036			26,62	26,6	→
28	8,08	18,08	—					→
28	14,64	13,03	—					→
28	18,99	10,28	—					→

Разрез V. $\frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 1,375$

—	5,33	7,33	—	—	—	12,66	100	Исходный раствор
35	2,88	3,97	17,24	0,10	—	6,85		Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +CaSO ₄ ·2H ₂ O
35	6,26	8,60	12,52	0,081	—	14,86		Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +CaSO ₄ ·2H ₂ O
28	3,48	4,78	20,89	—	—	8,26		Глауб. + мираб.
28	6,17	8,49	14,25	—	—	14,66		Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +CaSO ₄ ·2H ₂ O
25	6,07	8,34	14,43	0,075	—	14,40		

Растворимость на линиях совместной кристаллизации глауберита и гипса в системе Na₂SO₄—MgSO₄—CaSO₄—H₂O при температуре 28 и 35°C

Температура	Состав жидкой фазы, вес %			Индексы		Твердые фазы
	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	CaSO ₄	SO ₄	Mg	
35	18,88	5,31	0,051			Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ +CaSO ₄ ·2H ₂ O
35	15,19	11,45	—			то же
35	14,30	14,52		100	54,50	
35	12,49	21,15	0,075	100	66,65	Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +CaSO ₄ ·2H ₂ O+Act.
28	20,24	5,49	0,159 0,143			Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ +CaSO ₄ ·2H ₂ O
28	16,60	10,0	0,16			то же
28	13,71	19,44	0,04			то же
25	13,91	20,93	0,066	100	63,97	Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +CaSO ₄ +Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O
25	13,57	20,75	0,059	100	64,33	то же
25	16,87	14,68	0,084	100	50,66	CaSO ₄ ·2H ₂ O+Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄
25	18,80	10,41	0,115	100	39,53	CaSO ₄ ·2H ₂ O+Na ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ + +Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O

щие содержание CaSO₄ в растворах насыщенными тремя солями: NaCl, CaSO₄·Na₂SO₄; CaSO₄·H₂O; Na₂SO₄·CaSO₄; Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O; CaSO₄·2H₂O.

Кроме равновесных растворов с тремя твердыми фазами, нами изучались также растворы, насыщенные только двумя солями — глауберитом и гипсом, глауберитом и мирабилитом по пяти внутренним разрезам системы.

Внутренние разрезы на графике-квадрате Иенке исходят из полюса Na₂SO₄ и выходят на грань Na₂Cl₂—MgCl₂ (разрезы I—III), полюс MgCl₂ (разрез IV) и грань MgSO₄—MgCl₂ (разрез V). Эти исследования проводились при температуре 25, 28 и 35°. Изображение нами системы дает уже почти все парагенетические комплексы, характерные для соляных отложений Киргизии — если не учитывать, конечно, карбонатных и глинистых фаз.

Аналогичным путем исследована система Na_2SO_4 — MgSO_4 — CaSO_4 — H_2O при 25, 28, 35°. В литературе имеются данные по этой системе при 25°. Наши результаты при 25° вполне согласуются с литературными (табл. 5).

Из полученных данных по внутренним разрезам системы видно, что линии совместной кристаллизации глауберита и гипса почти параллельны линиям кристаллизации тенардита в системе Na , Mg , SO_4 , Cl — H_2O . Далее на разрезах I—III линии совместной кристаллизации глауберита и гипса пересекают соответствующие изотермы кристаллизации хлористого натрия, а на разрезах IV и V изотермы кристаллизации астраханита. Это изображение дает возможность судить о взаимном расположении объемов полей кристаллизации, а также об относительной величине. Почти весь объем призмы солевого состава занимает объем гипса; в части ее, прилегающей к грани Na , Mg , Cl , SO_4 — H_2O расположены хорошо растворимые соли; между ними и гипсом, в границах, очерченных нами, располагается глауберит, а в части его, прилегающей к полю тенардита, но в более широких пределах, чем у последнего, расположена метастабильная область двойных игольчатых сульфатов кальция и натрия, обогащенных Na_2SO_4 . Эти данные наряду с литературными могут служить в качестве физико-химической основы для комплексной переработки эпсомит — глауберитовых и астраханитовых пород Тянь-Шаня.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы: исследована растворимость сульфата кальция (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и его двойных солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в системах Na_2SO_4 — CaSO_4 — H_2O при 60 и 90°; Na_2SO_4 — NaCl — CaSO_4 — H_2O при 20, 25, 35, 60 и 90°; Na , Mg , Ca , SO_4 , Cl — H_2O при 25, 35, 28°.

В изученных системах установлены предельные концентрации равновесных растворов, кристаллизующих исходные компоненты и двойные соединения типа глауберита, астраханита и других, а также получены отсутствующие в литературе сведения о растворимости вышерассмотренных систем. Для каждой фазы на диаграмме ограничены поля кристаллизации солей и установлены области выделения метастабильных солей, которые перекрывают поля кристаллизации глауберита, астраханита, хлорида натрия и др. Таким образом, на диаграмме установлено и ограничено поле кристаллизации стабильных и метастабильных фаз, особенно двойных сульфатных солей, что имеет большое теоретическое значение для познания процессов солеобразования соляных отложений Тянь-Шаня. Полученные данные позволяют высказать мнение о большой значимости указанной системы для разработки вопросов, касающихся комплексной переработки глауберитового сырья.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛЕВЫХ БОГАТСТВ КИРГИЗСТАНА

Известно, что обнаружено три основных вида глауберитовых пород — астраханито-глауберитовые, галито-глауберитовые и собственно глауберитовые и рассмотрена возможность комплексной переработки всех этих видов.

Даны практические рекомендации на основании экспериментальных и литературных данных, касающихся диаграмм растворимости, совместной растворимости сульфатов натрия, кальция, магния и хлористого натрия.

В первом разделе рассмотрена система сульфат натрия—сульфат кальция—хлористый натрий—вода в интервале температур 20—90° приведены результаты выщелачивания глауберитовой и галит-глауберитовой породы с учетом факторов времени, состава получившихся растворов и положения их фигуративных точек на диаграмме. Учтено также влияние температуры, проведено экспериментальное определение скорости растворения породы в условиях естественной и принудительной циркуляции раствора. Показана возможность получения концентрированных хлоридно-сульфатных растворов по принципу противотока. Данные проверены в укрупненных масштабах. Приведены материальные балансы лабораторных и укрупненных опытов.

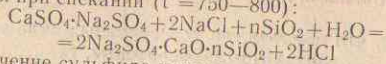
Рассмотрены возможности комплексной переработки эпсомито-глауберитовых пород.

На основании экспериментальных и теоретических данных (диаграмма системы совместной растворимости сульфатов натрия, кальция и магния) установлены составы растворов и выходы солей. Это дало возможность разработать теоретические основы процессов и комплексную технологическую схему, характерную для соляных пород Тянь-Шаня, которые проверены на укрупненной моделированной установке.

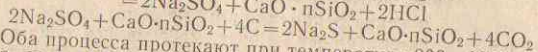
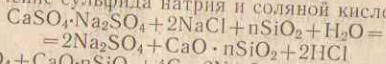
Термическая переработка глауберитовых пород, как уже отмечалось выше, Киргизия располагает солидными энергетическими ресурсами, а также за последние годы чрезвычайно быстро развивается экспериментальная термохимия. Поэтому при комплексной переработке глауберитовых пород мы обратили основное внимание на термическую переработку. Наличие неисчерпаемых запасов глауберитовых пород на Тянь-Шане послужило основанием для изучения возможности комплексной переработки этих пород с использованием всех составляющих породу компонентов. Соотношение между солями и составом глинистого вещества указанных выше глауберитовых месторождений позволяет наметить возможности их ис-

пользования для производства ряда химических продуктов по следующим суммарным уравнениям реакции:

1. Получение сульфата натрия, соляной кислоты и силикатов кальция при спекании ($t^{\circ} = 750-800$):

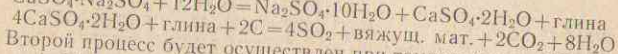
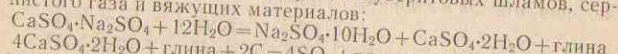


2. Получение сульфида натрия и соляной кислоты:



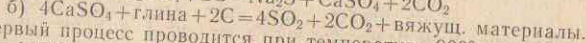
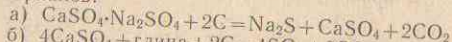
Оба процесса протекают при температуре 800—900°.

3. Получение сульфата натрия, глауберитовых шламов, сернистого газа и вяжущих материалов:



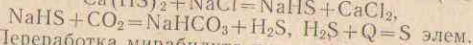
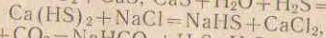
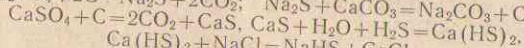
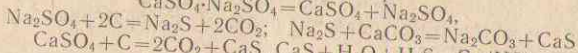
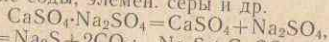
Второй процесс будет осуществлен при температуре 1450°.

4. Получение сульфида натрия, сернистого газа, вяжущих материалов:



Первый процесс проводится при температуре 900°, второй — при 1450°.

5. Получение соды, элемен. серы и др.



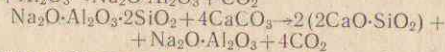
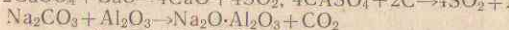
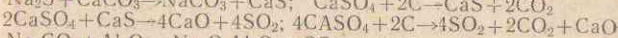
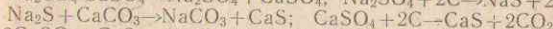
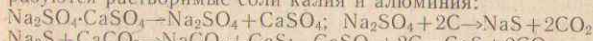
6. Переработка мирабилита путем электролиза с получением едкого натрия, серной кислоты, водорода и кислорода. При определенном режиме электролиза взамен серной кислоты можно получить бисульфат или пиросульфат натрия.

Все предполагаемые пути переработки соляных пород экспериментально проверены на коренных породах, при этом получены практически приемлемые результаты, подсчитаны примерные материальные балансы.

Предложены схемы переработки глауберитовых пород на сульфаты, сульфиды, натрия, каустической кальцинированной соды, серной, соляной кислоты, а для Кантского цементного комбината — вяжущих материалов. Разработана методика исследования кинетики термического разложения солей, основанная на анализе термограмм и решении дифференциального уравнения температурного поля. Произведены термодинамические расчеты изобарных потенциалов и константы равновесия основных реакций.

Как известно, дальнейшее развитие калийной промышленности в нашей стране будет базироваться главным образом на

комплексном использовании карналита. В Киргизии имеется химическое сырье, содержащее в своем составе сиениты ($\text{SiO}_2-58,70$; Al_2O_3-21 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3-2,4$; $\text{TiO}_2-0,20$; $\text{CaO}-2,95$; $\text{K}_2\text{O}-12,06$; $\text{Na}_2\text{O}-1,98$; н.п.п.—0,91). Запасы этих месторождений позволяют организовать в масштабах Средней Азии производство калийных солей и других ценных химических продуктов. При получении указанных химических продуктов по способу спекания сиенита с глауберитом и известняком образуются растворимые соли калия и алюминия:



Нами разработана технология комплексной переработки нефелиновых сиенитов по глауберитовой схеме с целью получения ряда ценных химических продуктов из местного химического сырья. Установлено, что выход щелочи достигает 75,25% и глинозема — 92,4%, если состав шихты в молекулярных отношениях

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,77 \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2 \quad \frac{\text{CaO}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \quad \frac{\text{C}}{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2$$

оптимальная температура спекания 1300—1360°С; ереда — восстановительная и продолжительность — 60 мин. Полученный по схеме белитовый шлам является экономичным сырьем для производства различных видов портланд-цемента. Оптимальными для обжига сырьевых смесей с 0,5 г Na_2SiF_6 являются температуры 1300—1350°С. Для изготовления строительных деталей и изделий методом автоклавиной обработки вяжущее вещество из белитового шлама является более эффективным, чем портланд-цемент, а также выяснены возможности получения ситала из местного сырья с использованием белитового шлама, песчаника, сиенита и базальта. На основании экспериментальных данных показана возможность получения солей калия, соды, строительных материалов, а также солей цветных и редких металлов. На основе проведенных опытов и материальных балансов выведены показатели переработки глауберитовых и сиенитовых пород в расчете на тонну глинозема.

Произведен технико-экономический расчет и определен оптимальный вариант процесса. Расчетом доказана рентабельность предложенных термических методов комплексной переработки соляных ресурсов Тянь-Шаня с целью получения вышеуказанных химических продуктов и строительных материалов, дефицитных продуктов развивающейся промышленности республики. Следует отметить, что на основании полученных

данных в Ташкенте разрабатываются ТЭО с целью комплексного освоения глауберитовых соляных отложений Тянь-Шаня.

Последняя часть пятой главы посвящена обсуждению целесообразности комплексной переработки и использования галитовых пород Тянь-Шаня. Здесь показаны наиболее рациональные пути комплексной переработки соляных месторождений Кетмень-Тюбе, открытая экскавация или горнопромышленные работы с последующим получением из соляных пород рассолов; получение рассолов путем непосредственного подземного растворения солей в пластовых отложениях. Для переработки солей рекомендован способ растворения и очистки рассолов от механических примесей сульфата натрия. Произведены расчеты по солнечному испарению с целью получения чистых солей. На основании опытного материала и теоретических данных составлена рациональная схема комплексной переработки рассолов с целью получения из них чистых солей, а также приведены материальные балансы лабораторных и полевых опытов.

Кетмень-Тюбинские соляные отложения по сравнению с другими месторождениями Средней Азии имеют следующие преимущества:

1. Кетмень-Тюбе давно привлекало и привлекает внимание геологов, химиков-технологов, проектантов-промышленников и работников сельского хозяйства как крупная база галургического сырья в Средней Азии.

2. Наибольшая высококачественность поваренной соли (87,92 до 98,92% галита), которая требует наименьших затрат при очистке рассолов для электролиза. Кроме галита имеются значительные запасы тенардита (от 89 до 99%), астраханита (от 77 до 98%); общая мощность продуктивной соленосной толщи месторождения достигает 650—700 м. Наличие разработанной комплексной технологической схемы.

3. Разработку соляных отложений можно организовать простыми современными методами, с широким использованием механизации при открытом способе добычи солей (общая стоимость добычи) тонны природных солей франко-карьер с учетом повышения всех затрат при использовании рекомендуемого оборудования составит 1,41 руб.

4. Небольшая удаленность от Кетмень-Тюбе запасов минерального сырья природных и попутных газов, нефти, угля, доломитов, известняков и др.

5. Благоприятные условия для сброса промышленных стоков и обеспечения предприятий водой.

6. Вблизи от месторождения (10 км) строится Токтогульская ГЭС, которая обеспечит предприятия самой дешевой энергией. Потребляемая электроэнергия электролизными заводами составляет 60—65% общей себестоимости продукции;

за счет дешевой электроэнергии себестоимость продукции завода будет в 2,5 раза меньше, чем на существующих заводах Союза.

7. В районе строительства Токтогульской ГЭС ведется большое жилищное строительство, создается крупный рабочий городок, который по окончании строительства может быть использован для обеспечения материально-технической базы рабочих и служащих будущих химических заводов. Имеются крупные потребители и продуктов завода хлорорганического синтеза. Проходящая вблизи дороги Фрунзе-Ош обеспечивает межрайонные транспортные связи. Такое удачное сочетание сырья, энергетических ресурсов и других факторов, необходимых для комплексной технологической переработки солей создает вполне благоприятные предпосылки для создания в этом районе в средне-азиатском масштабе промышленных комбинатов по неорганическому и органическому синтезу, производству кормовых и пищевых солей.

Можно использовать соли этого месторождения для отделения редкоземельных элементов от сопутствующих по разработанному нами методу, на который получено авторское свидетельство.

Наконец, в последнем разделе рассматривается вопрос использования солей для подкормки сельскохозяйственных животных. Киргизия занимает третье место в Советском Союзе по разведению овец, однако до сих пор в развитии животноводства имеет место отставание. Для ликвидации этого отставания необходимо создание прочной кормовой базы, способной полностью обеспечить общественный скот хорошими кормами.

В минеральном рационе животных особенно большой удельный вес играет кормовая соль. Однако, несмотря на огромные запасы солей в Киргизии, они не находили практического применения в животноводстве. Сельскохозяйственных животных у нас подкармливают в основном привозной поваренной солью, для чего ежегодно из Аральска и Илеца, т. е. за несколько тысяч километров, завозится более 70 000 тонн соли. В связи с доставкой издалека часто бывают перебои в снабжении солью и в результате у животных наступает солевое голодание, что, безусловно, приводит к нарушению обмена веществ. Только некоторые хозяйства, как исключение, используют местные солевые месторождения для подкормки сельскохозяйственных животных и получают от этого большие прибыли.

В связи с вышеизложенным при изучении соляных отложений Киргизии выяснены закономерности распределения, установлено содержание в них некоторых жизненно важных для животных элементов (йод, кобальт, медь, марганец, цинк, бор

и др.) и отсутствие токсических элементов, в частности мышьяка. На основании наших рекомендаций и предложений КирНИИЖВа ряд лет проводились производственные опыты в хозяйствах республики на предмет поднятия продуктивности животных за счет использования местных солей в сельском хозяйстве. Установлено, например, что живой вес у опытной группы овец за период опыта по сравнению с контрольной группой животных увеличился в среднем на 1,8 кг, или на 19%, причем максимальные показатели получены по 2 и 4 группам животных, где живой вес соответственно увеличился на 22%. Таким образом, использование природных солей Киргизии в животноводстве резко повышает продуктивность сельскохозяйственных животных. Анализ экономической целесообразности применения кормовой соли показал, что она является достаточно полноценным и доброкачественным минеральным кормом и применение ее в виде минеральной подкормки для животных приносит хозяйствам определенный экономический эффект. Тонна местной соли обходилась хозяйствам по 5,54 руб., а тонна привозной — от 13 до 20 руб. в зависимости от помолы. Следовательно, местные соли в 3—4 раза дешевле привозной. И это при кустарном методе ее добычи, когда применяется в основном ручной труд. Промышленное освоение соляных месторождений республики безусловно сделает кормовую соль еще дешевле. Таким образом, использование местных месторождений соли для подкормки животных весьма целесообразно и экономически выгодно, оно повышает продуктивность животных, способствует получению дополнительных доходов. Кроме того, установлено, что на базе галит-глауберитовых, тенардитовых и гипсомирабилитовых пород Тянь-Шаня вполне возможна организация производства пиросульфата натрия как консервата для кормов, производство которого организуется в Советском Союзе в крупных масштабах. Эти соли можно применить при переработке берилловых минералов.

Изучение соляных отложений Киргизии позволило сделать следующие выводы:

На основании литературных данных об использовании главнейших соляных месторождений юга Советского Востока показан их удельный вес и практическая значимость как промышленных баз, удовлетворяющих запросы страны в галургическом сырье, а также отмечено, что соляные отложения Средней Азии представляют огромный интерес для теории образования соляных куполов, геохимии, тектоники и, несомненно, являются объектами для физико-химических и технологических исследований этих крупных, почти мономинеральных, массивов соляных массивов.

2. Проведены обстоятельные многолетние (16 лет) исследования важнейших соляных месторождений Киргизии, позво-

ляющие дать их подробную физико-химическую характеристику.

На основании экспериментальных данных показано, что соляные отложения Киргизии следует разделить на три комплекса, отражающих различные этапы их формирования, а следовательно, и различные этапы физико-химических процессов солесоборования, обусловленных тектоническими причинами.

а) преимущественно глауберитовой минерализацией (Алабуга-Нарынская, Джумгалская, Чуйская, Кочкорская, Иссык-Кульская и Кегенская впадины); б) галитовой минерализацией, где глауберит находится в подчиненных количествах (Кетмень-Тюбинская, Кокемеренская, Бойрок-Тузская, Тогуз-Тороуская и Камыш-Курганская впадины) и, наконец, хлоркальциевой минерализацией (Джергаланская, Алайская впадины), для которой характерно полное отсутствие сульфатов за исключением гипсов.

3. Дана физико-химическая характеристика соляных пород Тянь-Шаня на основании химических, термографических, кристаллооптических, рентгеновских исследований и установлен минералогический состав соляных отложений (содержание глауберита, астраханита, галита, тенардита, эпсомита и др.).

4. Проведено детальное физико-химическое изучение соляных источников месторождений Тянь-Шаня. Показано, что фигуративные точки химических составов большинства источников располагаются на диаграмме системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ по закономерному прямолинейному лучу, идущему из полюса NaCl к стороне $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$. Такое закономерное размещение точек объясняется тем, что рассматриваемые рассолы имеют генетическую связь, наглядно подтверждающуюся на диаграмме, а рассолы Алайского и Джергаланского месторождений можно отнести ко второму классу, т. е. к хлоркальциевому типу. Их коэффициент метаморфизации $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{MgCl}_2}$ равен нулю или очень близок к нему. Постро-

ены циклические диаграммы изменения химического состава рассолов месторождений Джелды-Су, Кетмень-Тюбе, которые позволяют сделать прогнозы гидрохимического режима источников не менее как на 20—25 лет, а также разработать теоретическую основу, необходимую при проектировании солепромыслов.

5. На основании физико-химических и геохимических исследований установлены специфические отличные особенности месторождений Тянь-Шаня и Памира.

6. Выполнены специальные исследования по изучению физико-химических особенностей соляных месторождений. Высказано предположение о физико-химических условиях образования соляных отложений Тянь-Шаня. Первичные растворы,

в результате испарения которых образовались солеотложения с преобладающей глауберитовой минерализацией, должны были иметь отношение $\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ близкое к 6. Солеотложения, в

которых глауберит находится в подчиненных количествах, могли образоваться в результате усыхания рассолов, содержащих хлорид и сульфат натрия в отношении $\frac{\text{NaCl}}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$

менее 0,5 или более 6. Из рассолов с коэффициентом $\frac{\text{NaCl}}{\text{MgSO}_4}$

0,5 должны были образовываться солеотложения с преимущественной сульфатной минерализацией, а из вторых (с коэффициентом >6) — преимущественно галитовые.

Эти теоретические обоснованные предположения подтверждены расчетами, произведенными на основе подробного изучения обнажений соляных разрезов, имеющих на некоторых месторождениях Тянь-Шаня.

7. При специальном изучении хлоридно-сульфатных рассолов Тянь-Шаня, установлено, что изменение температуры при отсутствии испарения из природных насыщенных рассолов приводит к выделению двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция и что при достижении устойчивого равновесия между этими твердыми и жидкими фазами происходит непосредственное образование глауберита. Этот процесс протекает так, что гидратированные сульфаты переходят в раствор с одновременным выделением в осадок глауберита, т. е. глауберит из этих растворов кристаллизуется после садки из них двойных гидратированных сульфатов натрия и кальция.

8. Установлено, что при 40°C из природных рассолов глауберит выделяется непосредственно, минуя стадию образования двойных гидратированных сульфатов, и что присутствие в хлоридно-сульфатных растворах небольших количеств гидроксидов кальция и магния не оказывает влияния на кристаллизацию двойных гидратированных сульфатов. Опыты с искусственными растворами показали, что двойные сульфаты натрия и кальция получают при постепенном приливании к насыщенному раствору, содержащему сульфат натрия, другого раствора, насыщенного хлоридом натрия и сульфатом кальция при 20 и 40°C. Если приливание производилось в обратном порядке, в осадок выпадает только гипс. Таким образом, состав осадка зависит от того, какая соль находится в избытке. Так, если в растворе содержится избыток Na_2SO_4 , то образуются двойные гидратированные сульфаты натрия и кальция, если избыток CaSO_4 , то выпадает гипс.

9. Изучено взаимодействие хлоридно-сульфатных растворов с твердым гипсом. При этом установлено, что при опреде-

ленных концентрациях солей хлоридно-сульфатный раствор взаимодействует с донным гипсом. При этом во всех случаях конечным продуктом этого взаимодействия является глауберит. В зависимости от концентрации исходного хлоридно-сульфатного раствора механизм взаимодействия меняется.

В более концентрированных растворах сначала образуются двойные соли сульфатов натрия и кальция (более богатые сульфатом натрия), и лишь при достижении в растворе определенной концентрации NaCl и Na_2SO_4 происходит образование глауберита. С исчезновением последних кристаллов гипса первоначально образовавшиеся кристаллы двойной соли переходят в раствор, из которого кристаллизуется глауберит. Менее концентрированные хлоридно-сульфатные растворы при определенном пределе содержания в них хлорида и сульфата натрия, взаимодействуя с твердым гипсом, обуславливают образование непосредственно глауберита. Реакция между хлоридно-сульфатным раствором и гипсом протекает в жидкой фазе, т. е. является гомогенной. Установлено, что двойной сульфат $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ устойчив в хлоридно-сульфатных растворах при избытке сульфата натрия.

10. При взаимодействии твердого гипса с хлоридно-сульфатным раствором глауберит возникает в результате взаимодействия сульфатов натрия и кальция, находящихся в растворе. По мере осаждения глауберита в раствор переходят новые порции сульфата кальция. Таким образом, гипс в осадке играет роль лишь поставщика в раствор ионов Ca и SO_4 . Иначе говоря, и в этом случае глауберит кристаллизуется из раствора. В одних случаях он является единственным продуктом взаимодействия, а в других кристаллизуется после садки $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$. В последнем случае поставщиком ионов кальция и SO_4 является уже эта соль.

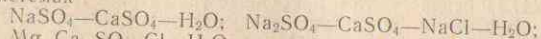
11. Показано, что в природных условиях глауберит мог образоваться в результате взаимодействия хлоридно-сульфатного раствора с гипсом. При этом он также кристаллизуется из раствора, т. е. как первичный минерал. В формировании кристаллических решеток двойных солей играют большую роль атомные и ионные радиусы элементов (ионный радиус $\text{Na}—0,98$; $\text{Ca}—1,06$). Поэтому уран, имеющий близкий ионный радиус с кальцием, проявляет тенденцию замещать ионы кальция в кристаллической решетке глауберита. Исходя из этого, следует обратить внимание на наличие урана при разведке соляных месторождений Тянь-Шаня.

12. Показано отличие современного Кара-Богаз-Гола от соляных отложений Тянь-Шаня. Современный Кара-Богаз-Гол отличается значительно метаморфозованной водой Каспийского моря, содержит много сульфата магния, много его и в рапе Кара-Богаз-Гола. В связи с этим на первых этапах

смешивания каспийской воды с карабогазгольской рапой общая концентрация ионов натрия не достигает предела, необходимого для образования глауберита, и кальций, вносимый в Кара-Богаз-Гол с каспийской водой, выпадает в осадок в виде гипса. Когда затем в результате дальнейшего смешивания и испарения концентрация ионов натрия в Карабогазгольской рапе повышается и достигает предела, необходимого для образования глауберита, почти весь кальций, находившийся в растворенном состоянии, оказывается израсходованным на образование гипса, и лишь его «остатки» идут на образование глауберита. Поэтому в современном Кара-Богаз-Голе глауберита образуется в небольшом количестве (в зоне смещения) и вслед за садкой гипса начинает образовываться чистый сульфат натрия (мирабилит), затем галит, астраханит и эпсомит.

13. На основании литературных и наших данных показано, что глауберит при испарении воды оз. Иссык-Куль не выпадает в осадок, так как к моменту насыщения воды легко растворимыми солями в растворе не остается сернокислого кальция и в результате в твердую фазу выпадает астраханит. В связи с тем, что озеро Иссык-Куль образовалось после горообразовательных процессов в Тянь-Шане, т. е. оно не имеет общности в палеогеографическом отношении с солеотложениями. Все эти данные подкрепляют наше мнение, что в Средней Азии, Казахстане и Западной Сибири встречаются своеобразные соляные отложения внутренних морей (Каспийского, Аральского), типа тенгизов Казахстана, Прибалхашья и т. д. с очень сильным влиянием зоны окисления сульфидов близких горных хребтов Тянь-Шаня, Гиндикуша, Памира и др.

14. Изучена растворимость сульфата кальция (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и его двойных солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в системах



$\text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{SO}_4, \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, которые позволили дать теоретические основы для выяснения процессов солеобразования и комплексной переработки соляных отложений Тянь-Шаня, а также установлены области кристаллизации стабильных и метастабильных фаз, особенно двойных сульфатных солей.

15. На основании проведенных исследований даны физико-химические и технологические основы процесса, а также разработаны и смонтированы технологические схемы комплексного освоения соляных богатств Киргизстана. Предложены схемы комплексной переработки глауберитовых пород на сульфаты, сульфиды натрия, серной, соляной кислоты, каустической, кальцинированной соды и вяжущих материалов — дефицитных продуктов развивающейся промышленности республики. Разработан термический метод переработки глаубе-

рита с нефелином для получения сульфата калия, солей цветных, щелочных металлов и вяжущих материалов. (Полученные данные используются при разработке ТЭО в Ташкенте).

Также разработан метод получения керемзита из местного сырья, по разработанному методу в настоящее время работает Керемзитовый завод.

16. Предложены экономически целесообразные и технически возможные варианты организации завода хлорорганического синтеза на базе соляного месторождения Кетмень-Тюбе и электроэнергич строящейся Токтогульской ГЭС, а также доказана целесообразность производства солей для районов Средней Азии и Южного Казахстана. На основании результатов исследований даны предложения о создании химической промышленности в Киргизстане, которые используются при составлении ТЭО в Москве и Фрунзе.

17. Установлено содержание жизненноважных микроэлементов (йода, кобальта, меди, марганца, цинка) в солях Тянь-Шаня. Успешно проведены в хозяйствах республики полупроизводственные испытания применения кормовых солей, содержащих микроэлементы, в качестве минеральной подкормки сельскохозяйственных животных для поднятия их продуктивности.

18. Разработаны технические условия на кормовую соль Киргизии и утверждены Советом Министров Киргизской ССР (присвоен индекс «ГОСТ РУ Кирг. ССР 625—63»), а также на основании распоряжения Совета Министров Кирг. ССР от 11 сентября 1969 года № 324—р. уже приступили к освоению соляных богатств Киргизстана.

СПИСОК

РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — К вопросу о возможности развития химической промышленности на базе сырьевых ресурсов в районе Кетмень-Тюбе. Ж. «Промышленность Киргизии». Изд-во Совнархоза Киргиз. ССР, 1958, № 4—5.
2. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Кетмень-Тюбе и возможные пути его использования. Труды молодых научных работников АН Киргиз. ССР, Фрунзе, изд-во АН Киргиз. ССР, 1958.
3. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ДРУЖИНИН И. Г., ЗИНОВЬЕВ А. А. — Сульфат натрия в соляных отложениях Киргизии и возможные пути его использования. Тезисы доклада научного совещания АН Туркм. ССР АН и МХП СССР, 1958.
4. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ДРУЖИНИН И. Г., ЗИНОВЬЕВ А. А. — К вопросу физико-химической изученности соляных отложений Киргизии. Сб. «Проблема комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-Гола», изд-во АН Туркм. ССР, Ашхабад, 1959.
5. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ДРУЖИНИН И. Г., ЗИНОВЬЕВ А. А. и др. — Соляные месторождения Тянь-Шаня. Тезисы докладов на IV Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу, М., 1960.
6. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химическая характеристика соляного месторождения Кетмень-Тюбе и пути его промышленного освоения. Сб. научн. совец. в честь 100-летия со дня рождения Н. С. Курнакова, Фрунзе, 1960.
7. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ЗИНОВЬЕВ А. А., ПЕТРОВА М. В. — Соляные месторождения Арала. Там же.
8. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Механизм образования двойных сульфатов и глауберита из природных и искусственных хлоридно-сульфатных растворов. Там же.
9. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ДРУЖИНИН И. Г. — Соляные месторождения Кетмень-Тюбе и перспективы их использования. Ж. «Прикл. химия», т. 34, № 11, Л., 1961.
10. БАТЫРЧАЕВ И. Е., МУСТАЕВ А. К., ЛОПИНА М. Д. — К вопросу о генезисе глауберита. Зап. Киргиз. отд. ВСМС, вып. III, изд-во АН Киргиз. ССР, 1962.
11. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химическая характеристика солей и растворов месторождения Кетмень-Тюбе и пути их промышленного освоения. Автореферат канд. дисс., Алма-Ата, 1959.
12. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ЗИНОВЬЕВ А. А. — Соляные месторождения Киргизии. Материалы X научной конференции проф. препод. состава Киргиз. госуниверситета (секция химии). Фрунзе, 1962.
13. БАТЫРЧАЕВ И. Е., КУРМАНАЛИЕВ Т. — Пути промышленного использования месторождения солей Киргизии. Сб. «Курнаковские чтения», Фрунзе, 1963.
14. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Глауберитоносные соляные отложения Центрального Тянь-Шаня. Изв. АН Киргиз. ССР, серия ест. и техн. наук, т. V, вып. 4, изд-во АН Киргиз. ССР, 1963.
15. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Природные соли Киргизии и их использование в народном хозяйстве. Общество «Знание», Киргиз. ССР, Фрунзе, 1963.
16. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ЗИНОВЬЕВ А. А., ДРУЖИНИН И. Г. — Некоторые физико-химические особенности соляных месторождений Арала и пути их переработки. Сб. «Курнаковские чтения», Фрунзе, 1963.
17. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ЗИНОВЬЕВ А. А. — К вопросу организации солепромышленности в районе месторождения Кетмень-Тюбе. Сб. «Курнаковские чтения». Изд-во АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1963.
18. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Основные пути развития химической промышленности в Киргизии на местном сырье. Изд. Общества «Знание», Киргиз. ССР, Фрунзе, 1963.
19. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Надежная база химизации. Ж. «Колхозно-совхозное производство Киргизии». Изд. Министерства сельского хозяйства Киргиз. ССР, Фрунзе, 1964, № 5.
20. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ГОРБУНОВ В. Д., БАТЮК И. А. — Физико-химическое изучение глауберитовых пород Тянь-Шаня и их переработка на химические продукты. Научные отчеты за 1965 год, переданы для составления ТЭДа в Ташкент.
21. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Глауберитовая схема переработки нефелиновых сиенитов и ее попутные продукты. Сб. научно-техн. конференция, Фрунзе, ноябрь, 1964.
22. АЛЫШБАЕВ Д. А., БАТЫРЧАЕВ И. Е., ЛЕВАНОВСКИЙ О. Е., КОВЕРГА Н. И. — Техничко-экономическое обоснование целесообразности строительства в Киргизской ССР электрохимического комбината АН и Госплана Киргиз. ССР, Фрунзе, 1965.
23. БАТЫРЧАЕВ И. Е., МУСТАЕВ А. К., ШЕСТАКОВА В. А., ГОРБУНОВ В. Д. — Развитие и размещение химической промышленности в Киргизии. Научный отчет, передан в Госплан Киргиз. ССР для составления ТЭДа, 1964.
24. БАТЫРЧАЕВ И. Е., МУСТАЕВ А. К., ЯКОВЕНКО Р. Т. — Авторское свидетельство № 28972 Госкомитета по делам изобретений и открытий СССР, М., 1964.
25. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Технические условия на кордовую соль месторождения Киргизии. «Индекс РТУ Киргиз. ССР 625—63» № 463—р, 1963.
26. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ГОРБУНОВ В. Д., УТИРОВ Б. Д. — Соляные месторождения Киргизии и пути их освоения. Сб. Объединенная научная сессия, посвящ. 40-летию Киргиз. ССР и Компартии Киргизии. Изд-во АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1966.
27. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ГАЙВОРОНСКИЙ С. Я., ИВАНОВА Н. М. — Глауберитовый метод переработки нефелиновых сиенитов Киргизии. Сб. трудов комплексной переработки нефелиновых сиенитов Киргизии. Изд-во АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1968.
28. ДЕМЕНОВ Н. В., БАТЫРЧАЕВ И. Е., ИВАНОВА Н. М., ТРИШКИНА Е. С. — Комплексная переработка нефелиновых сиенитов с применением глауберита. Сб. трудов Северо-Кирг. горнопромышленного комплекса. Изд. АН Киргиз. ССР, 1967.
29. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химические основы комплексной переработки галургического сырья Киргизии. Сб. трудов научн. сессии АН Киргиз. ССР, посвящ. 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Изд. АН Кирг. ССР, 1967.
30. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Проблемы развития и размещения производи-

- тельных сил Кирг. ССР, т. 1, стр. 148—149. Изд. АН Киргиз. ССР, 1965.
31. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Ресурсы химического сырья Киргизии и их использование. Изд. Общества «Знание» Киргиз. ССР, Фрунзе, 1967.
 32. КСЕНЗЕНКО В. И., БАТЫРЧАЕВ И. Е., КОМИССАРОВА Т. Н. — Исследование процесса получения SO_2 и силикатного материала из шлама после выщелачивания глауберитовых пород водой. Изв. АН Киргиз. ССР, 1968, № 1.
 33. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — О путях развития химической промышленности в Киргизстане. Ж. «Женщины Киргизстана», 1964, № 1.
 34. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химические исследования соляных отложений Тянь-Шаня. АН МХП СССР, АН и УХП Туркм. ССР. Тезисы докл. Всесоюз. совещ. по проблеме Кара-Богаз-Гол, Ашхабад, апрель, 1968.
 35. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Перспективы развития химической промышленности в Киргизии, теоретич. и политич. журнал «Коммунист» при ЦК КП Киргизии, изд.-во «Ала-Тоо», № 9, 1969.
 36. БАГБУЛАТОВ Э. Б., БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Геохимические особенности соляных отложений Киргизии, ВСМО, Кирг. отд. изд. АН Кирг. ССР, вып. 1, 1969.
 37. КСЕНЗЕНКО В. И., БАТЫРЧАЕВ И. Е., КОМИССАРОВА Е. Н., ЗАНЕМОНЕЦ Н. А. — Термодинамический анализ процесса комплексной переработки глауберитовых шламов. Изв. АН Кирг. ССР, 1968, № 6.
 38. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Физико-химические исследования соляных отложений Киргизии и обоснование методов переработки. Докл. на всесоюз. совещ. по пробл. использования минеральных ресурсов Кара-Богаз-Гол АН МХП СССР, АН УХП Туркм. ССР, Ашхабад, Изд. АН Туркм. ССР, 1968 (в печати).
 39. БАТЫРЧАЕВ И. Е., КОМИССАРОВА Е. Н. — Физико-химическое изучение процесса комплексной переработки глауберитовых шламов. Тр. юбилейной научн. конференции молодых ученых Киргизии, Фрунзе, 1968.
 40. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — К вопросу физико-химической изученности соляных отложений Тянь-Шаня. Тезисы докл. на конференции по физико-химическому анализу солевых систем. Ростовский госуниверситет, ноябрь, Ростов, 1968.
 41. КСЕНЗЕНКО В. И., БАТЫРЧАЕВ И. Е., КОМИССАРОВА Е. Н. — К вопросу кинетики выщелачивания глауберитовых пород Тянь-Шаня. Изв. АН Кирг. ССР, № 6, 1969.
 42. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ИВАНОВА Н. М., ТРИШКИНА Е. С. — Фазовое изучение взаимодействия нефелинового шенита с глауберитом, известняком. Изв. АН Кирг. ССР (в печати).
 43. БАТЫРЧАЕВ И. Е., КАРАХАНИДИ С. Е., ИВАНОВА Н. М., ТРИШКИНА Е. С. — Получение парталандцемента и вяжущих материалов из глауберитовых, шенитовых шламов. Изв. АН Кирг. ССР (в печати).
 44. БАТЫРЧАЕВ И. Е., ИВАНОВА Н. М., ТРИШКИНА Е. С., РЫСПАЕВ О. К. — Изучение состава растворов по глауберитовой схеме. Изв. АН Кирг. ССР (в печати).
 45. БАТЫРЧАЕВ И. Е., РЫСПАЕВ О. К. — Система $\text{MgSO}_4\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 50°C . Сообщение № 1 (в печати).
 46. БАТЫРЧАЕВ И. Е., РЫСПАЕВ О. К., БАТЮК И. А. — Изучение системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 50°C (в печати). Сообщение № 2.
 47. БАТЫРЧАЕВ И. Е. — Ленинская идея о развитии химической науки и его воплощение в Киргизии. Изд. общ. «Знание». Кирг. ССР, Фрунзе, 1969.

Основное содержание работы докладывалось и обсуждалось:

1. На Всесоюзном совещании по проблеме комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-Гола. Ашхабад, апрель, 1958.
2. На научном техническом совете ВНИИГалургии. Ленинград, апрель, 1960.
3. На совещании, посвященном 100-летию со дня рождения Н. С. Курнакова. Фрунзе, октябрь, 1960.
4. На Всесоюзном 4-м совещании по физико-химическому анализу, посвященном 100-летию со дня рождения Н. С. Курнакова. Москва, декабрь, 1960.
5. На научной конференции профессорско-преподавательского состава Киргосуниверситета, посвященной 10-летию Киргосуниверситета и 100-летию со дня создания теории строения органического вещества А. М. Бутлеровым. Фрунзе, октябрь, 1962.
6. На научно-технической конференции по вопросам Северо-Киргизского горнохимического комплекса, созданной Госпланом и АН Киргиз. ССР. Фрунзе, ноябрь, 1964.
7. На научно-техническом совете ГИПРОМА, МХП СССР, Одесса, март, 1966.
8. На юбилейной объединенной научной сессии АН Киргиз. ССР, посвященной 40-летию образования Киргизской ССР и Компартии Киргизии. Фрунзе, октябрь, 1966.
9. На научно-техническом совете ВНИИГалургии. Ленинград, апрель, 1967.
10. На юбилейной объединенной научной сессии АН Киргиз. ССР, посвященной 50-летию Великого Октября. Фрунзе, октябрь, 1967.
11. На Всесоюзном совещании по проблемам использования минеральных ресурсов Кара-Богаз-Гола. Ашхабад, апрель, 1968.
12. На заседании химико-биолог. и технолог. отделения, АН Кирг. ССР. Фрунзе, июль, 1968.
13. На президиуме АН Киргиз. ССР. Фрунзе, 1 октября, 1968.
14. На Ученом совете ИНФХ АН Киргиз. ССР. Фрунзе, январь, 1969.
15. На заседании лабор. солей ИНФХ МС Сибирское отделение АН СССР, май, 1969.
16. На заседании кафедры неорганической химии Азербайджанского государственного университета им. С. М. Кирова, сентябрь, 1969.

Д-06444

Заказ 2607

Тираж 200

Фрунзенская городская типография № 3 Главполиграфиздата
Мин. культуры Кирг. ССР. Карагинская, 72.