

П. А. КРЮКОВ

ГОРНЫЕ, ПОЧВЕННЫЕ И ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

П. А. КРЮКОВ

ГОРНЫЕ, ПОЧВЕННЫЕ И ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

Ответственный редактор
академик А. П. Виноградов

Монография обобщает результаты изучения растворов, пропитывающих осадочные горные породы, почвы и илы. Дается геохимическая характеристика этих растворов, описываются методы исследования и физико-химические особенности их состояния, а также приводятся конкретные примеры исследований горных, почвенных и иловых растворов.

В основу монографии положены работы автора по конструированию различных приборов для выделения растворов с применением техники высоких давлений и по исследованию физико-химических явлений, связанных с отделением растворов от гелей.

В монографии описываются результаты исследования горных растворов в районах строительства гидротехнических сооружений, месторождений минеральных вод и нефти, а также дается обзор исследований почвенных и иловых растворов, выполненных с применением разработанных методов.

Монография предназначена для лиц, интересующихся вопросами химии природных вод, геохимии, гидрогеологии, почвоведения и океанологии. Рассматриваемые в монографии вопросы коллоидной и физической химии, а также геологические вопросы представляют интерес для химиков и геологов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди природных вод особое положение занимают растворы, пропитывающие поверхностные слои земной коры: осадочные горные породы, почвы и илы. Эти горные, почвенные и иловые растворы отличаются по своему состоянию и свойствам от свободных, капельно-жидких поверхностных и подземных вод вследствие общего для них воздействия твердой фазы.

Изучение горных, почвенных и иловых растворов является новой областью исследований природных вод. Данное направление в целом оформилось только в последние годы, причем его родиной с полным правом можно считать Советский Союз. Основой для этого направления послужили проводившиеся ранее отдельные исследования почвенных, а отчасти также иловых растворов. Благодаря методическим усовершенствованиям эти работы получили значительное развитие. Кроме того, впервые были начаты исследования горных растворов.

Проблема изучения горных растворов выделяется не только по своему особому значению, но и по сложности. Хотя возможность исследования горных растворов была в значительной степени подготовлена работами в области почвенных растворов, возникающие здесь методические и принципиальные затруднения, связанные главным образом с выделением растворов, особенно велики.

Однако основные методические задачи являются в значительной степени общими при изучении горных, почвенных и иловых растворов. Близки также особенности состояния почвенных, иловых и горных растворов, обусловленные коллоидно-химическими факторами, при сходстве дисперсных систем, в состав которых эти растворы входят. Тесно связаны между собой и многие этапы природной жизни горных, почвенных и иловых растворов. Поэтому, хотя основное внимание в нашей работе уделяется изучению горных растворов, одновременно рассматриваются многие вопросы, связанные с почвенными и иловыми растворами, а именно: развитие методики их исследования, объяснение некоторых общих физико-химических свойств, роль в истории природных вод.

В первую очередь настоящая работа посвящена разрешению вопросов методики выделения и исследования горных, почвенных и иловых растворов.

а также изучению физико-химических явлений, связанных с отделением растворов от твердой фазы.

Параллельно с методическими и теоретическими исследованиями шло изучение горных растворов на конкретных природных объектах, в частности в районах строительства гидротехнических сооружений, на месторождениях минеральных вод и нефтяных. Эти работы проводились как в нашей лаборатории, так и в ряде других, которым мы оказывали содействие в организации таких исследований.

В результате к настоящему времени изучение горных растворов получило не только известную методическую апробацию, но и привело к накоплению экспериментального материала, охватывающего значительные толщи осадочных пород определенных регионов. Полученные данные, описание которых мы приводим, позволяют оценить разносторонние возможности, заложенные в исследовании горных растворов.

Наши собственные исследования, хотя и относятся главным образом к горным растворам, были начаты в связи с изучением почвенных растворов, и разработанные нами методы нашли довольно широкое применение для этой цели. Кроме того, сконструированные нами приборы были использованы при исследованиях иловых растворов. Краткий обзор этих работ мы также приводим.

В методике исследования горных, почвенных и иловых растворов наибольшие затруднения обычно связаны с аппаратурой и техникой, применяемыми для их выделения. Эта сторона методики описывается нами по возможности подробно.

Важное значение имеют также методы анализа выделенных растворов. Часть этих методов, разработанных или усовершенствованных нами применительно к исследованию малых объемов выделенных растворов (полумикрометодов), служит для определения главных составных частей в растворах. Другие методы по исследованию карбонатного равновесия, измерению окислительно-восстановительного потенциала, определению активности ионов натрия в выделенных растворах и в растворах *in situ* имели более специальное назначение и использовались для решения соответствующих конкретных задач. Мы ограничимся кратким обзором этих методов и ссылками на подробные публикации.

При составлении данной книги определенное предпочтение было отдано описанию исследований, выполненных самим автором и под его руководством. В отдельных исследованиях, многие из которых явились предметом более подробных публикаций по частным вопросам, принимали участие Е. В. Ренгартен, Н. А. Комарова, Л. И. Номикос, Д. И. Семенов, Н. П. Цыба, В. И. Манихин, Г. А. Соломин и З. А. Арсланбекова.

Однако было необходимо осветить также общее состояние исследований в данной области, проводимых в последние годы в других научных коллективах. При этом главное внимание уделено не изложению фактических данных, полученных другими авторами, а обсуждению некоторых спорных вопросов, связанных с их интерпретацией.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОРНЫХ,
ПОЧВЕННЫХ И ИЛОВЫХ РАСТВОРОВ

Значение горных, почвенных и иловых растворов определяется как их массой, так и особенной ролью в жизни природных вод.

В форме горных, почвенных и иловых растворов находится основная часть вод суши, причем главную долю составляют горные растворы.

Согласно В. И. Вернадскому (1933—1936, стр. 24), «в волосной воде литосферы мы имеем дело с массами воды того же порядка, хотя и с меньшим коэффициентом, как и масса воды океана». Это количество оценивалось В. И. Вернадским (1933—1936, стр. 96) величиной порядка 10^{23} г при массе морской океанической воды $1,4 \cdot 10^{24}$ г. А. Полдеварт (1957, стр. 132) приводит для массы воды, заключенной в осадочных породах литосферы, величину $2,01 \cdot 10^{23}$ г. Основная часть этой воды, по Полдеварту, заключается в породах субокеанической области — в осадках шельфа и в гемипелагических отложениях ($0,95 \cdot 10^{23}$ г) и в осадках глубинной океанической области ($0,83 \cdot 10^{23}$ г). В осадках молодых складчатых поясов содержится $0,21 \cdot 10^{23}$ г и в осадках континентального щита — $0,01 \cdot 10^{23}$ г.

Н. Е. Денисов (1947), характеризуя гидрогеологическое значение влаги, заключенной в глинистых породах, принимает ее среднее содержание равным 2% и оценивает общее количество физически связанной влаги в этих породах в $1,1 \cdot 10^{22}$ г. Принятое этим автором значение влажности является, по нашему мнению, и преуменьшенным. Однако даже вычисленное таким образом количество влаги могло бы, как указывает Денисов, образовать над поверхностью суши слой воды толщиной в 66 м.

Для сравнения укажем также, что масса воды рек и озер оценивается Полдевартом величиной $0,005 \cdot 10^{23}$ г.

Изучение горных, почвенных и иловых растворов шло различными, большей частью не связанными между собой путями в различных отраслях знания: гидрогеологии, почвоведении, океанологии, лимнологии, бальнеологии — и степень их изученности очень различна.

Наибольшее внимание уделялось изучению почвенных растворов вследствие их явного практического значения и благодаря общему, относительно более высокому развитию химии почв. Меньше исследовались иловые растворы: озерные, главным образом лечебных грязей, и морские и океанические грунтовые растворы. Горные же растворы стали изучаться с точки зрения их химического состава только в последние годы.

Общие идеи в области изучения вод, пропитывающих поверхностные слои земной коры, были сформулированы В. И. Вернадским, который обрисовал «пленочные» или «волосные» воды как единое, но многообразное явление.

Именно совместное рассмотрение горных, почвенных и иловых растворов, позволяющее выяснить как их общие свойства и связи, так и их особенности, является наиболее плодотворным.

Растворы, пропитывающие осадочные горные породы — горные растворы, являются основной формой нахождения подземных вод и осуществляют непрерывный переход к капельно-жидким водам в трещинах, каналах и пустотах, формирующих воды, выходящие на поверхность.

Мы вынуждены уделить внимание обоснованию термина «горные растворы»* ввиду того, что в последнее время для обозначения растворов, выделяемых из осадочных пород, все чаще применяется термин «поровые растворы».

Термин «горные растворы» точнее определяет объект исследования, чем более общий термин «поровые растворы», который в равной степени может относиться к растворам, содержащимся и в почвах, и в илах. Неопределенность существует и в зарубежной литературе, где термины «*rock water*» и «*interstitial water*» обычно относятся к растворам, содержащимся в современных морских осадках, но наряду с этим употребляются и в смысле, соответствующем нашему термину «пластовые воды».

Отрицательное значение такого положения недоучитывалось вследствие того, что горные, почвенные и иловые растворы являлись объектом изучения в различных дисциплинах. При совместном же их рассмотрении уточнение терминологии является совершенно необходимым.

Мы применяем термин «горные растворы» как родственный терминам «почвенные растворы» и «иловые растворы». Он вместе с тем созвучен принятому термину «горная влага», но отличается от него по содержанию. Смысл прилагательного «горный» привычен и понятен еще и потому, что оно издавна входит в названия многих минералов: «горный воск», «горный лен», «горный хрусталь», а его точность и соответствие правильному русскому языку убедительно следует из толкования слова «горный» в словаре В. Даля (1955).

Горные растворы, так же как почвенные и иловые растворы, связаны с твердой фазой только поверхностными силами капиллярного и коллоидного характера: они образуют пленки вокруг твердых частиц, заполняют микропоры и трещины, удерживаются в гелях глин и органических компонентов пород силами набухания. Никакая химически связанная вода, в том числе кристаллогидратная, не входит в состав этих растворов.

Мы ограничиваемся рассмотрением горных растворов как растворов, пропитывающих осадочные горные породы. Влага в изверженных породах, возможно, представляет собой твердый раствор воды в породе или же входит в химические соединения и не может рассматриваться как горный раствор.

Мы также исключаем из рассмотрения жидкие включения в минералах, заполняющие вакуоли, замкнутые в твердой среде. Такие включения довольно широко распространены, в частности, в минералах жильных пород гидротермального происхождения и рассматриваются как минералообразующие растворы (Ермаков, 1950; Захарченко, 1955). В этих образованиях раствор является дисперсной фазой, тогда как в осадочных породах влага (горный раствор) обычно является непрерывной дисперсионной средой, обволакивающей твердые частицы. Влага включений в изверженные породы сохраняет свое капельно-жидкое состояние, тогда как для горных растворов, пропитывающих осадочные породы, характерно изменение их состояния под влиянием поверхностных сил на границе с твердой фазой.

Совершенно отличен и методический подход к изучению состава жидких включений в минералы.

* Впервые термин «горные растворы» упоминается в статье А. Д. Архангельского и Э. С. Залманзон (1931) в том же смысле, в каком его применяем мы, хотя в указанной работе фактически исследовались не горные растворы, а водные вытяжки из пород.

В. И. Вернадский резко разграничивал эти воды. Он писал: «Два семейства могут здесь уже сейчас быть выделены. Во-первых, волосные (пленчатые?) воды, которые, как губка, проникают все породы и минералы. Об этих соленых водах мы ничего не знаем. Во-вторых, воды включений» (1933—1936, стр. 513).

Хотя значение исследований жидких включений и велико для выяснения генезиса минералов, эти включения в отличие от горных растворов практически не играют роли в круговороте природных вод. Относительно невелика и их масса.

А. И. Захарченко (1955, стр. 4) ошибочно приписывает В. И. Вернадскому утверждение, «что количество одной только воды, включенной в виде пузырьков в минералах, соизмеримо с количеством воды в океанах». В действительности В. И. Вернадский имел в виду, как мы указывали раньше, «пленочную» воду, т. е. горные растворы в нашем понимании.

Значение исследований горных растворов заключается главным образом в том, что они открывают принципиально новые возможности в изучении генезиса подземных вод. Основная масса подземных вод находится в форме горных растворов. Они пропитывают горные породы, которые в большинстве являются водоупорными и до сих пор были практически недоступны исследованию. Изучались только отдельные струи подземных вод, выходящие на поверхность в виде источников или выводимые буровыми скважинами и связанные с отдельными водоносными горизонтами пород или с трещинами в породах.

Естественно, что для всестороннего изучения подземных вод, их генетических связей между собой и с горными породами необходимо охватить все формы нахождения подземных вод и все многообразие вмещающих пород, обладающих различной степенью и разным характером водоносности. При этом главное внимание должно быть уделено исследованию горных растворов.

Горные растворы, заключенные в породах морского и озерного генезиса, являются продуктами диагенеза и катагенеза* илов. Эти процессы еще почти совершенно не изучены именно в отношении изменений растворов, содержащихся в илах и породах. Переход от состояния иловых (грунтовых) растворов к состоянию горных растворов происходит в современных водоемах непрерывно, и изучение этого процесса может осветить первоначальные этапы формирования состава подземных вод. Сопоставление состава иловых растворов современных водоемов на различных стадиях их диагенеза с составом растворов в осадочных горных породах могло бы помочь дальнейшему выяснению геологической истории как подземных вод, так и осадочных пород.

Сопряженное исследование иловых и горных растворов в указанном направлении начато только в последнее время. В лаборатории Н. М. Страхова проведено исследование морских иловых растворов и растворов в подстилающих горных породах по нескольким скважинам в районе Апшеронского полуострова (Пушкина, 1963 а, б). Кроме того, в некоторых океанологических работах изучаются растворы не только в поверхностных слоях илов, но и в грунтах на значительную глубину и рассматриваются процессы их диагенеза (Бруевич, 1952; Шишкина, 1968; Риттенберг, Эмери и др. — Rittenberg, Emery et al., 1963). Диагенезу морских грунтовых растворов на примере осадков Каспийского моря посвящена монография Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1962).

* Мы придерживаемся терминологии стадий осадкообразования, применяемой Н. М. Страховым (1960) и Н. Б. Вассоевичем (1957).

Важное геологическое значение исследований горных растворов заключается в возможности дополнить и уточнить стратиграфические признаки и фациальную характеристику осадочных горных пород и, в связи с этим, оценить возможности реконструкции солености древних морей. Эта задача до сих пор решалась на основании изучения фауны пород и их литологии. Только в последнее время делаются попытки нахождения «геохимических показателей» солености древних бассейнов осадконакопления, однако данные относительно состава горных растворов для этой цели до сих пор не привлекались.

Почвенные растворы являются, как указывал В. И. Вернадский (1933—1936, стр. 357), «основным субстратом жизни» на земле и резко отличаются по своей биологической роли от иловых, и особенно горных растворов. Действительно, основная масса живого вещества суши непосредственно связана в своем питании и развитии с почвенными растворами. Из них наземная растительность, а через нее и животный мир получают не только влагу, но и основные питательные элементы. Именно это обстоятельство и придает научное и практическое значение изучению почвенных растворов. Проблема плодородия почв не может быть научно решена без глубокого изучения почвенных растворов. Естественно, что условия жизни растений определяются общим химическим составом почвы, ее физическими свойствами, биологическими условиями в ней, климатическими факторами, но во всей этой обстановке основная роль принадлежит почвенным растворам, так же, как в процессах, входящих в понятие генезиса почв. Через почвенные растворы происходит перемещение отдельных составных частей почвы, растворяющихся, выщелачивающихся, переходящих из адсорбированного состояния в раствор и входящих в состав твердой фазы почвы в виде вторичных минералов или поглощенных ионов. Практически единственная форма миграции элементов в почвах — это миграция в составе почвенных растворов истинных и коллоидальных. Естественно, что мы не можем достаточно полно описать почвообразующий процесс, а тем более объяснить его, если не знаем состава почвенных растворов, форм, в которых находятся его составные части, условий их существования, взаимодействия с твердой фазой и соотношений с газообразными компонентами.

Особенно большое значение имеет изучение почвенных растворов засоленных почв. Если в незасоленных почвах условия произрастания растений определяются в первую очередь количеством влаги и состав почвенного раствора, будучи обычно благоприятным, играет роль главным образом в отношении содержания питательных элементов, то в засоленных почвах не меньшую, чем влажность, а часто большую роль играет концентрация почвенного раствора в отношении элементов, физиологическая роль которых проявляется как отрицательная. Поэтому при сельскохозяйственном использовании почв требуется не только наличие в них питательных элементов и достаточного количества влаги, но и поддержание концентрации почвенных растворов на достаточно низком уровне.

В условиях орошаемого земледелия на засоленных почвах миграция почвенных растворов и растворенных в них солей происходит весьма интенсивно. Колебания в составе почвенных растворов по сезонам и циклам, связанным с поливами, могут быть весьма велики. В засушливой зоне сезонные колебания в составе и концентрации почвенных растворов в зимний и весенний периоды обуславливаются разбавлением почвенных растворов атмосферными осадками и вымыванием их из поверхностных горизонтов в глубже лежащие или даже в грунтовые воды. В летний и осенний периоды при недостатке дождей почвенные растворы мигрируют по направлению к поверхности вследствие потери воды верхними слоями почвы. При этом концентрация солей в почвенных растворах в поверхностных сло-

ях возрастает, что приводит к крайней стадии этого процесса — к образованию солончаков. При близком уровне грунтовых вод они служат также источником соленакопления в почвах.

Колебания в составе почвенных растворов вследствие поливов носят тот же характер, что и сезонные, только с меньшим периодом и обычно с меньшей амплитудой.

Кроме поливов на режим почвенных растворов засоленных почв существенно влияют другие искусственные мероприятия — промывки, дренаж и т. п.

Поэтому оправдано то внимание, которое уделяется изучению почвенных растворов орошаемых и особенно подверженных засолению почв. Именно в этом направлении исследование почвенных растворов приобретает уже сейчас наибольшее практическое значение.

Естественной особенностью почвенных растворов является динамичность их состава, тесно связанная с общей динамикой водно-солевого режима почвы. Поэтому полноценно изучить почвенные растворы можно только в стационарных условиях, когда наблюдения ведутся по сезонам или в связи с поливами и другими агромелиоративными мероприятиями.

Именно такие исследования были организованы Почвенным институтом АН СССР на ряде почвенных станций в Ферганской долине, на Вахшской почвенно-мелиоративной станции, на Ершовском стационаре в Заволжье и в Подмоскowie.

Почвенные растворы генетически тесно связаны с другими природными водами в их круговороте, и важные проблемы гидрогеологии и гидрохимии не могут быть решены без изучения почвенных растворов.

Почвенные растворы, как указывал В. И. Вернадский (1933—1936, стр. 311), «определяют химический характер всех поверхностных вод биосферы». В частности, «почвенные растворы бассейна реки определяют основную составную часть солевого состава речной воды» (стр. 320). Наиболее тесно генетически связаны с почвенными растворами почвенно-грунтовые воды, которые в циклах своей миграции проходят через состояние почвенных растворов.

Через грунтовые воды почвенные растворы могут быть связаны и с растворами, проницающими глубже лежащие рыхлые породы и, таким образом, участвовать в питании подземных вод.

Нередко почвенные растворы бывают генетически связаны с иловыми растворами. Последние при обнажении озерных, речных или морских грунтов трансформируются жизнедеятельностью растений в почвенные растворы. Переход от иловых растворов к почвенным мы видим на примере обнаженных грунтов водоемов (например оз. Севан) в более широком масштабе — в дельтах и поймах рек (например, Нила) и в многочисленных временных водоемах, начиная от луж и кончая озерами на такырных равнинах.

Иловые растворы являются важной первичной формой, в которой природная вода захватывается из гидросферы и переходит в литосферу — в осадочные породы. Вместе с тем в среде иловых растворов образуются осадки (в частности, многие руды). Изучение физико-химических условий в этой среде необходимо для решения многих важных задач минералогии, петрографии, литологии и фациального анализа осадочных горных пород. Попытки выяснить условия образования осадков в водоемах на основании только исследований вод в них не привели к положительным результатам. Состояния физико-химических равновесий в основной массе воды, в природном слое и иловом растворе могут быть существенно различны. Поверхность ила часто является границей резкой смены окислительно-восстановительных условий и щелочно-кислотного состояния, а также границей зоны аккумуляции элементов, участвующих в образовании осадков. В самой

толще ила, в ее расслоениях, физико-химические условия также существенно меняются по микро- и макрозонам. В результате образовавшиеся осадки оказываются в среде (иловом растворе), отличной от основной массы вод, и их дальнейшие превращения — процессы диагенеза — все больше отдаляют их от состояния равновесия с придонной водой.

Пока имеется еще мало данных, характеризующих физико-химическое состояние иловых растворов как среды осадкообразования, однако они широко используются геологами, стремящимися найти количественные показатели условий литогенеза.

Наиболее важными физико-химическими критериями среды осадкообразования являются величины рН и окислительно-восстановительного потенциала.

Первые измерения окислительно-восстановительного потенциала и рН океанических илов были произведены А. В. Трофимовым (1939) и С. В. Бруевичем (1938, 1943). Обширные исследования окислительно-восстановительного состояния илов, как современных аналогов нефтеносных фаций были выполнены В. Г. Савичем (1956) на примере водоемов Таманского полуострова.

Эти данные, а также аналогичные данные Зобелла (ZoBell, 1946) позволили Н. М. Страхову (1953, 1957) наметить пути внедрения физико-химических методов в практику литологических исследований.

Однако у нас иловые растворы долгое время привлекали внимание почти исключительно как составная часть лечебных грязей в связи с большим распространением грязелечения.

При изучении грязевых растворов часто основное внимание уделялось методическим вопросам. Таковы, в частности, работы П. А. Кашинского и его сотрудников (Кашинский и др., 1931; Веселовский, 1947, а, б), посвященные сравнению различных способов выделения грязевых растворов и приготовления водных вытяжек.

Более глубокое направление было придано исследованию грязевых растворов С. А. Щукаревым, которому принадлежит ставшее классическим доказательство роли процессов обменной адсорбции между илами и водами в метаморфизации морских и озерных вод (Щукарев и Толмачев, 1930).

Иден С. А. Щукарева, явившиеся развитием учения К. К. Гедройца (1933) о поглотительной способности почв, нашли впоследствии широкое применение в работах А. Н. Бунеева (1945, 1956), объяснявшего с коллоидно-химических позиций генезис состава подземных вод, а также в работах Н. В. Тагеевой (1958 и др.).

Исследование иловых (грунтовых) растворов получило значительное развитие в океанологических исследованиях, связанных с химией и геологией моря. Первые и основные работы здесь принадлежат С. В. Бруевичу (1940, 1946) и его сотрудникам.

Особенно расширились эти исследования в последние годы, составив один из разделов работ, выполнявшихся по программе Международного Геофизического Года. Характерно то, что морские и океанические иловые растворы изучались на многометровой глубине. Это стало возможным благодаря коренному усовершенствованию техники получения проб грунта с применением специальных грунтовых трубок, а также и глубоководному бурению. Для выделения растворов из добываемых при этом плотных грунтов методы центрифугирования или отсасывания и в работах С. В. Бруевича (Институт океанологии АН СССР), и в зарубежных работах, проводимых по Программе глубоководного бурения (JOIDES — Joint Oceanographic Institutions Deep Earth Sampling Program 1965; Manheim, 1966, 1967), оказались неприемлемыми, использовалась предложенная нами аппара-тура.

Одна из основных задач в исследованиях морских иловых растворов — выяснение возможности восстановления по их составу палеогидрохимических условий осадкообразования. В этом отношении весьма обнадеживающие результаты дала уже первая из такой серии работа С. В. Бруевича (1952) по изучению солености грунтовых растворов Черного моря. Это море является, по-видимому, уникальным в отношении возможности сопоставления на его примере изменения солености грунтовых растворов по вертикали с известными из геологической истории данного бассейна периодами его опреснения.

Однако сейчас еще трудно установить критерии, позволяющие в общем случае выяснить, в какой степени состав погребенных грунтовых растворов отражает характер первичных растворов и в какой — результаты процессов диагенеза.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ГОРНЫХ, ПОЧВЕННЫХ И ИЛОВЫХ РАСТВОРОВ

В исследовании горных, почвенных и иловых растворов весьма важную роль играют методические вопросы. Долгое время, даже когда значение этих растворов было оценено, их практическое изучение тормозилось из-за отсутствия достаточно эффективных методов исследования и прежде всего методов выделения растворов, которые могли применяться в ограниченных условиях к почвам и илам и не были пригодны для выделения растворов из горных пород.

Исследование горных, почвенных и иловых растворов принципиально возможно без их отделения от твердой фазы и с выделением. Первый путь можно сейчас рассматривать как поисковый, хотя уже теперь потенциометрически определяются активности некоторых ионов непосредственно во влажных, пластичных грунтах, почвах и илах. Такую возможность дает применение стеклянных электродов для измерения как величин рН, так и активностей ионов натрия в объектах, искусственно увлажненных до тестообразной консистенции или имеющих соответствующую естественную влажность (Крюков, Шульц, Горемыкин, 1955; Комарова, Крюков, 1959). В перспективе такие же возможности в отношении измерения в растворах *in situ* активностей других ионов (как катионов, так и анионов) открываются разработками мембранных электродов с различной электродной функцией (Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, 1959; Rungor, 1967). Очень важно также непосредственное измерение окислительно-восстановительного потенциала в почвах, илах, а в некоторых условиях и в горных породах (П. А. Крюков, Г. А. Соломин, 1959; П. А. Крюков, Г. А. Соломин и др., 1961).

Однако полная система таких измерений еще далеко не разработана. Кроме того, очевидно, что принцип непосредственных измерений может быть применен только к объектам, обладающим такой консистенцией, которая позволяет осуществить непосредственный контакт с электродами, т. е. преимущественно к илам и увлажненным почвам. В настоящее же время основное значение имеет комплекс методов, основанных на выделении горных, почвенных и иловых растворов и их анализе.

Затруднения, связанные с отсутствием или недоступностью методов выделения растворов, приводили многих исследователей к попыткам оценивать их состав на основе данных анализов водных вытяжек. Таковы работы К. К. Гедройца (1906), С. Захарова (1909) и Камерона (Cameron, 1911), посвященные изучению почвенных растворов, а также работы Эмери и Риттенберга (Emery, Rittenberg, 1952), Куленберга (Kullenberg, 1952) и Сварженского (Swarzenski, 1959), применявших метод водных вытяжек для изучения растворов в морских грунтах и кернах пород.

Однако в процессе приготовления водных вытяжек происходят значительные и сложные изменения в составе растворов не только за счет их

разбавления, которое можно было бы учесть, но и за счет растворения твердых компонентов, сдвига адсорбционных равновесий, изменения степени гидролиза и т. п. На эти искажения не всегда обращалось достаточное внимание, хотя уже сравнительно давно В. И. Вернадский (1936, стр. 511), подвергая критике неправильный методический подход к изучению «иловых вод», писал: «Очень часто берутся и анализируются водные вытяжки..., также мало дающие понятие о составе этих вод, как мало понятия они дают о составе почвенных растворов. Это в общем напрасный и ненужный труд».

Количественная оценка искажений, вносимых водными вытяжками, была сделана только после сравнения данных по составу растворов, выделенных при естественной влажности, и данных, полученных с помощью водных вытяжек. Такие сравнительные исследования были выполнены в ряде работ для почв (Hoagland, Martin, Stewart, 1920; Драчев, Соболев, 1926; Шаврыгин, 1947; Авакян, 1954) и для горных пород (Цыба, Крюков, 1959; Арсланбекова, Номикос, Крюков, 1962). В большинстве случаев были обнаружены существенные различия, подтверждающие необходимость применения методов, дающих возможность определять естественный состав растворов.

Принципы, на которых основываются методы выделения растворов, были, применительно к почвам, установлены довольно давно, и можно считать, что они себя оправдывают также и в отношении илов и горных пород. Во-первых, это — отжимание растворов с применением внешней силы: механического Давления или центробежной силы, во-вторых, — замещение растворов жидкостями.

Однако аппаратура и техника, служащие для выделения растворов, развивались медленно. Даже самая простая задача — выделение растворов из влажных илов — не была удовлетворительно решена в смысле конструктивного оформления аппаратуры. Методы выделения почвенных растворов были применимы к почвам с относительно большой влажностью. Поэтому часто приходилось прибегать к искусственному увлажнению. Что же касается горных растворов, то их даже не пытались выделять.

Таким образом, состояние исследований горных, почвенных и иловых растворов требовало, прежде всего, разработки и усовершенствования методов их выделения. Следовало решать эту задачу как общую, разрабатывая комплекс методов выделения растворов применительно к грунтам и породам, различающимся по содержанию и состоянию влаги и механическим свойствам. В зависимости от свойств конкретного объекта целесообразно применять различную технику выделения растворов.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОТЖИМАНИЕМ

Метод выделения растворов путем отжимания кажется принципиально наиболее простым. Он неоднократно применялся для выделения почвенных растворов (Van Zyl, 1916; Ramman, März, Bauer, 1916; Lipman, 1918; Burges, 1922, Цыганок, 1940), а также иловых растворов (Равич, 1927, 1936; Щукарев, С. Косман, О. Косман, 1929; Щукарев, Пастак, 1937; Веселовский, 1947а, б), однако техника отжимания была несовершенна, с ее помощью исследовались образцы только с достаточно высокой влажностью. В большинстве случаев отжимание проводилось при небольших давлениях, создававшихся винтовым или гидравлическим прессом. Судя по некоторым указаниям, подобная техника не так давно применялась и в исследованиях Шепарда и Моора (Shepard, Moore, 1965) и Сивера (Siever, 1962). По-видимому, наибольших успехов достиг в свое время Липман (Lipman, 1918),

но сведения о его работе ограничиваются предварительным сообщением, в котором не дается ни описания аппаратуры, ни достаточных данных о полученных результатах. Вместе с тем Липман пришел к выводу, что и его аппарат «нуждается в усовершенствовании или должен быть заменен новым, чтобы выдерживать давление больше 50 тысяч фунтов на квадратный дюйм (3200 kg/cm^2) и чтобы можно было достигнуть большей эффективности».

Вариантами метода отжимания растворов являются отсасывание на воронке типа Бюхнера, применявшееся для выделения иловых растворов (Веселовский, 1947), а также одновременное отжимание и отсасывание. Такой комбинированный метод был использован М. С. Кузьминым (1922) и Е. А. Жориковым (1930) для выделения почвенных растворов, причем отжимание осуществлялось винтовым прессом, а отсасывание — водоструйным насосом. Однако эффективность этого метода существенно не отличается от эффективности простого отжимания, поскольку разрежение увеличивает градиент давления менее чем на одну атмосферу, что составляет незначительную долю от обычно применяемого давления.

Еще одним вариантом того же метода является отжимание растворов под давлением газа, применявшееся Ричардсом (Richards, 1941) и Рейтмейером (Reitmeier, Richards, 1944; Reitmeier, 1946) для выделения почвенных растворов и Гартманом (Hartmann, 1965) для выделения растворов из морских грунтов. Отжимаемый образец при этом помещается в специальном аппарате типа ультрафильтрационной воронки на мембране из целлофана. Ричардс и Рейтмейер приписывали этой мембране и способу создания давления особую роль, предполагая, что, поскольку наружная сторона мембраны находится под атмосферным давлением, даже небольшой избыток давления внутри прибора заставит раствор выделяться. В действительности же для отжимания раствора всегда требуется определенный избыток давления и предложенный способ никакими особыми преимуществами не обладает. Вместе с тем использование сжатого газа представляет ряд неудобств, особенно при необходимости приложения значительных давлений, а также может вызвать нежелательные изменения в состоянии газовых равновесий в выделяемых растворах.

Оригинальная модификация методики отжимания почвенных растворов была предложена А. А. Шмуком (1921—1923) и затем применялась А. Г. Дояренко (1924) и А. В. Трофимовым (1924). Это так называемый масляно-эмульсионный метод выделения почвенных растворов, заключающийся в том, что почву предварительно смешивают с вазелиновым маслом, а затем отжимают, причем почвенный раствор выделяется в виде эмульсии, которую потом разделяют центрифугированием. Этот метод был основан на предположении, что масло замещает раствор на поверхности почвенных частиц. Однако такой эффект не возникает, так как почва лучше смачивается водой, чем маслом. Испытание этого метода с маслами минерального, растительного и животного происхождения показали, что замешивание с маслом не увеличивает выхода раствора при заданном давлении. Некоторый эффект достигается только в отношении скорости выделения раствора, однако усложняется процедура.

Таким образом, попытки внести изменения в методику выделения растворов простым отжиманием с применением механических источников давления не дали существенных результатов и вместе с тем основная методика оставалась недоработанной прежде всего в отношении конструкций устройств, служащих для отжимания.

Аппаратура для отпрессовывания растворов при высоких давлениях

При усовершенствовании методики отпрессовывания почвенных и иловых растворов и приспособлении ее к выделению также и горных растворов мы ставили цель разработать аппаратуру, позволяющую использовать широкий интервал давлений и исследовать объекты с различным состоянием влажности. Имелось в виду, что для выделения растворов из влажных илов и почв требуются приборы, рассчитанные не на очень высокие давления и соответственно достаточно доступные. Приборы же, рассчитанные на максимально достижимые давления, предназначались нами преимущественно для выделения горных растворов из пород с небольшой влажностью, а также для исследований методического и принципиального характера. Область этих давлений представляла интерес, в частности, для выяснения особенностей в физическом состоянии и химическом составе растворов, наиболее прочно связанных с твердой фазой.

Общие вопросы аппаратуры и техники работы при высоких давлениях в настоящее время достаточно полно разработаны благодаря тому, что высокие давления широко используются при изучении физического состояния вещества, а также находят важное применение в современной химической промышленности. Кроме того, теория поведения материалов при высоких давлениях получила развитие в связи с практическими задачами машиностроения и военной техники (Бриджмен, 1955). Все это способствовало совершенствованию материалов и конструкций аппаратов для высоких давлений.

Основы техники высоких давлений были созданы Бриджменом (1933, 1946, 1948), Поултером (Poulter, 1930), Ньюитом (Newitt, 1936) и др. Среди первых работ, выполненных с применением техники высоких давлений, следует отметить исследования Н. А. Пушина и И. В. Гребенщикова (1912). Общие вопросы техники высоких давлений изложены в монографиях Б. А. Корндорфа (1952) и Д. С. Циклиса (1965).

Кардинальный вопрос в конструировании и изготовлении аппаратуры для высоких давлений — механическая прочность цилиндров, в которых производится сжатие. Как установил Бриджмен (1933), «предположения, основанные на простой теории упругости, отнюдь не соответствуют действительности как в отношении максимального давления, так и в отношении характера разрыва. На самом деле цилиндры противостоят давлению, которое намного превосходит предельное давление растяжения».

Действительно, Бриджмен (1946, 1948) в цилиндрах, подвергнутых autofретированию, достигал давлений $\sim 30000 \text{ кг/см}^2$, а применив специальную конусную конструкцию аппаратуры, — 100000 кг/см^2 . В дальнейшем этот предел был значительно превзойден, однако повышение давлений далеко за пределы естественной прочности сталей привело к значительному усложнению аппаратуры — созданию особой техники сверхвысоких давлений, развитие которой было в значительной степени связано с решением проблемы синтеза алмазов. Граница между высокими и сверхвысокими давлениями является условной, но обычно считают (Уэнторф, 1964), что она соответствует приблизительно 20000 кг/см^2 , т. е. является границей применимости относительно простых методов исследования, использующих сталь в качестве основного материала для изготовления аппаратуры.

Вместе с тем областью высоких давлений, определенной таким образом, ограничиваются условия существования водных растворов в земной коре, а также требования к экспериментальной технике, служащей для исследования этих растворов.

Однако достижение давлений даже в 1000 кг/см^2 уже предъявляет особые требования к конструкции аппаратуры, к качеству материалов и их обработке.

Условия работы и назначение приборов для отпрессовывания растворов из пород, почв и илов существенно отличались от таковых в опытах Бриджмена и других исследователей. Весьма неблагоприятно непосредственное соприкосновение образца, особенно если им является твердая горная порода, с внутренними стенками цилиндра, тогда как в обычных условиях опытов с твердыми телами применяется передаточная жидкость. Непосредственный контакт, создающий возможность «прилипания» образца к цилиндру, увеличивает возможность порчи прибора как во время проведения опыта, так и при разборке. С этой опасностью следует особенно считаться, если давления достигают величин, при которых на внутренних стенках цилиндра возникает пластическая деформация.

Д. С. Циклис (1958, стр. 62; 1965, стр. 78) считает, что аппаратура, работающая при давлении выше 10000 кг/см^2 , даже если она изготовлена из лучших современных сталей, недолговечна. Ориентируясь на приборы с длительным сроком службы, мы ограничились областью давлений до 10000 кг/см^2 и лишь в некоторых случаях применяли давление до 20000 кг/см^2 .

Часто нецелесообразно использовать одни и те же приборы для давлений порядка нескольких сот и нескольких тысяч килограммов на квадратный сантиметр. Приборы, рассчитанные на меньшие давления и служащие для выделения растворов из влажных объектов, проще в изготовлении, а их габариты определяются доступными объемами образцов. Габариты и конструкция приборов, предназначенных для выделения растворов из пород с малой влажностью, определяются в первую очередь требованиями к механической прочности.

В соответствии с этим в нашей практике применялись приборы нескольких основных типов. Они были рассчитаны на максимальные рабочие давления в 1000, 5000 и 10000 кг/см^2 . Эти аппараты имели много общего в конструкции, но и различия между ними существенны.

Кроме того, нами применялись приборы для давлений в 5000, 10000 и 20000 кг/см^2 , специально предназначавшиеся для исследования зависимости остаточной влажности от применяемого при отпрессовывании давления. Они имели меньшие габариты и не были приспособлены для собирания выделяющегося раствора.

Сконструированные нами приборы для отпрессовывания растворов нашли довольно широкое распространение и были описаны в ряде статей и руководств, различное направление которых указывает на использование методики отпрессовывания в разнообразных целях.

Первое наше описание приборов для отпрессовывания растворов было помещено в руководстве по физико-химическому исследованию почв (Крюков, 1947а). Также в связи с почвенными исследованиями они были описаны Н. А. Комаровой (1956), А. А. Волоховой (1958) и И. Н. Скрынниковой (1959). Применительно к задачам гидрогеологии и инженерной геологии описание наших приборов для исследования компрессионных зависимостей при высоких давлениях было дано В. Д. Ломтадзе (1951), а приборов для исследования горных растворов — В. Д. Ломтадзе (1953), А. М. Овчинниковым (1954, 1963) и В. С. Самарной. Они подробно описаны также С. Л. Закс и В. Ф. Бурмистровой (1956) и А. Н. Козыным и К. И. Мжачик (1958) в работах, посвященных исследованию горных растворов в применении к вопросам нефтяной геологии. В связи с исследованиями морских грунтовых растворов описания и даже рабочие чертежи наших приборов в вариантах, приспособленных к выделению растворов из небольших объемов

влажных грунтов, приведены в работах Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1962) и Ф. Манхейма (Manheim, 1966). Наконец, нами были описаны дальнейшие усовершенствования аппаратуры для выделения растворов (Крюков, 1961; Номикос, Крюков, 1962), воспроизведенные в обзорных статьях Г. Чилингаром и Г. Рике (Chilingar, Rieke, 1966, 1966a).

Следующий раздел настоящей работы написан с целью дополнить имеющиеся сведения по аппаратуре для выделения растворов.

Приборы для отпрессовывания растворов

Схема одного из применявшихся нами приборов (П. А. Крюков, 1941, 1947), служащего для выделения растворов при давлениях до 1000 кг/см^2 , изображена на рис. 1.

Цилиндр 3 устанавливается на поддоннике 9, снабженном отверстием для стока раствора. Поверх поддонника помещается грибок 7, также имеющий отверстие, к которому ведут желобки, сделанные на верхней поверхности грибка. Грибок и поддонник уплотняются прокладкой Бриджмена — резиновым кольцом 8. На грибок накладывается стальная решетка 6 с отверстиями, соответствующими желобкам на грибке. Отжимаемый грунт помещается в цилиндр, поверх него укладывается резиновая прокладка 5, эбонитовый диск 4 и вставляется поршень 2. Перед загрузкой прибора образцом трущиеся части смазываются смесью вазелина с тонким порошком графита. Если исследуемый грунт пластичен и обладает плохой водопроницаемостью, то в прибор перед загрузкой помещается слой кварцевого песка толщиной 2—3 мм между несколькими листками плотной фильтровальной бумаги. Чтобы песок не пристал к смазке, его насыпают через бумажную гильзу. Прибор помещается между площадками гидравлического пресса 1. Выделяющийся при отпрессовывании раствор собирается в приемник 10, снабженный водяным затвором для предотвращения испарения.

Удобно использовать предложенные Манхеймом (Manheim, 1966 в) в качестве герметичных приемников медицинские шприцы из пластмассы, присоединяемые непосредственно к выходному отверстию поддонника, или же пенициллиновые склянки, способ присоединения которых будет описан в следующих конструкциях.

В качестве материала для изготовления цилиндра, грибка, поддонника и решетки рекомендуется применять нержавеющую сталь марки 1Х18Н9Т. Цилиндр по возможности изготовля-

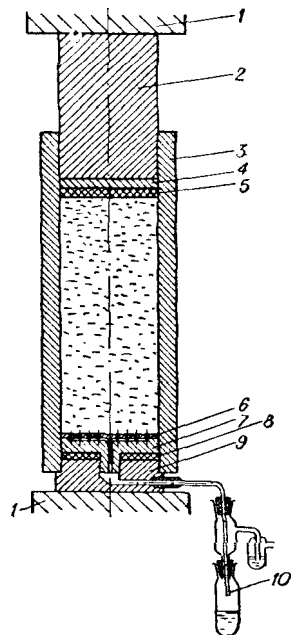


Рис. 1. Прибор для отпрессовывания растворов при давлениях до 1000 кг/см^2 .

1 — площадки гидравлического пресса; 2 — поршень; 3 — цилиндр; 4 — эбонитовый диск; 5 — резиновая прокладка; 6 — решетка; 7 — грибок; 8 — резиновая прокладка; 9 — поддонник; 10 — приемник.

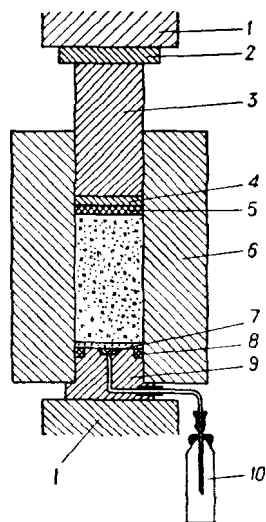


Рис. 2. Прибор для отпрессовывания растворов при давлениях до 5000 кг/см^2 .

1 — площадки пресса; 2 — стальная прокладка; 3 — поршень; 4 — эбонитовый диск; 5 — резиновая прокладка; 6 — цилиндр; 7 — пистон; 8 — резиновое кольцо; 9 — поддонник; 10 — приемник

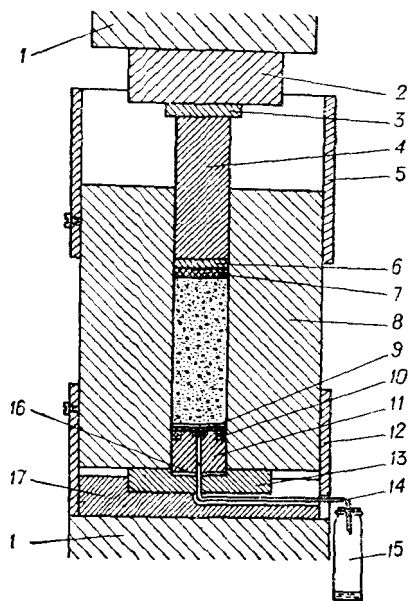


Рис. 3. Прибор для отпрессовывания растворов при давлениях до 10000 кг/см^2 .

1 — площадка пресса; 2 — диск из каленой стали; 3 — диск из мягкой стали; 4 — верхний поршень; 5, 12 — кольца; 6, 7, 10, 16 — прокладки; 8 — цилиндр; 9 — пистон; 11 — нижний поршень; 13, 17 — поддонники; 14 — стальной капилляр; 15 — приемник

донника здесь достигается с помощью резинового кольца 8. Вертикальный канал в поддоннике прикрывается пистоном 7, имеющим на боковой и нижней поверхностях канавки для прохождения раствора. Поверх поддонника помещается слой песка между листками фильтровальной бумаги. В выходное отверстие поддонника вставляется капилляр из нержавеющей стали диаметром $1,5 \text{ мм}$, в качестве которого может быть применена игла к шприцам и плевраспираторам № 12150. Острый конец иглы втыкается в пробку склянки типа пенициллиновой, служащей приемником раствора. Для выпуска воздуха из приемника используется другая, тонкая инъекционная игла, не изображенная на рисунке, которая втыкается по мере надобности в пробку приемника. Устройство остальных деталей прибора ясно из рисунка и подписи к нему.

Наружный диаметр цилиндра 120 мм , внутренний — 40 мм , высота цилиндра 150 мм . Для изготовления цилиндра может быть применена нержавеющая сталь марки IX18H9T или 2X13. Сталь марки 2X13 обладает меньшей коррозионной устойчивостью, но изготовленные из нее цилиндры выдерживают давление до 8000 кг/см^2 . Детали поддонника изготавливаются из стали IX18H9T, поршень — из шарикоподшипниковой стали ШХ15 без термической обработки.

Прекрасным материалом для изготовления деталей приборов этого типа являются сплавы титана, особенно марок ОТЧ и ОТЧ-1, обладающие хорошими механическими свойствами и коррозионной устойчивостью, однако относительно малодоступные.

Схема прибора, предназначенного для выделения растворов при максимальных применявшихся нами рабочих давлениях, составляющих

ется из трубы подходящего диаметра. Поршень может быть сделан из обычной углеродистой стали. Поршень, грибок и поддонник шлифуются к цилиндру так, чтобы была обеспечена скользящая посадка.

Внутренний диаметр цилиндра в приборе, изображенном на рис. 1, 50 мм , наружный — 70 мм , высота цилиндра — 180 мм .

Для разборки прибора после окончания отпрессовывания от него отнимается поддонник, и грунт с поршнем и другими деталями выдавливается вспомогательными поршеньками с помощью пресса в дополнительный цилиндр, подставляемый под прибор.

Второй тип приборов применяется для выделения растворов с применением давления до 5000 кг/см^2 . Такого давления обычно достаточно для выделения растворов из осадочных пород, почв и грунтов, за исключением объектов с особенно неблагоприятными для выделения растворов свойствами и с минимальным содержанием влаги.

Схема такого прибора, отличающегося от предыдущего устройством поддонника и большей толщиной стенок, изображена на рис. 2. Уплотнение под-

10000 кг/см², изображена на рис. 3*. Его основные габариты: наружный диаметр цилиндра 135 мм, внутренний — 30 мм, высота 160 мм.

Для обеспечения требуемой высокой прочности прибора к применяемым материалам и к технологии его изготовления предъявляются особые требования.

Цилиндр 8 изготавливается из высокопрочной сортовой или инструментальной стали, например, марок 45ХНМФА, 3Х2В8, 30ХГСА и термически обрабатывается для придания твердости 400—450 единиц по шкале Бринелля. Поршни 4 и 11 и пистон 9 — из шарикоподшипниковой стали ШХ15 с термической обработкой до твердости 60—62 единицы по шкале Роквелла. Деталь поддонника 13 делается из стали ШХ15 без термической обработки** или из той же стали, что и цилиндр, а деталь 3 — из обычной углеродистой стали. Внутреннее отверстие цилиндра и поршни шлифуются с таким расчетом, чтобы зазор составлял около 0,05 мм. Для предотвращения коррозии канал в нижнем поршне и пистон облуживаются.

Конструктивные особенности прибора, также обеспечивающие необходимую прочность, относятся к наиболее ответственным деталям поддонника.

Наличие в поддоннике радиальных отверстий, вполне допустимых в приборах, рассчитанных на умеренные давления, таких, как на рис. 1 и 2, оказывается критическим при достижении максимальных давлений. Именно ослабление деталей поддонников за счет этих отверстий в ранее описанных нами приборах (1947), также предназначавшихся для давлений до 10000 кг/см², сокращало срок их службы, а их разрушение представляло немалую опасность. Кроме того, изготовление радиальных отверстий составляло некоторые трудности.

В приборе, изображенном на рис. 3, как в нижнем поршне 11, так и в воспринимающей полную нагрузку детали 13 делаются только центральные отверстия, через которые проходит капилляр 14 из нержавеющей стали для вывода раствора. Этот капилляр выводится затем вбок по радиальной канавке в подставке 17, уже не воспринимающей большого удельного давления, к приемнику 15. Уплотнение капилляра достигается прокладкой из хлорвинила 16, надеваемой на капилляр и зажимаемой между деталями 11 и 13. Уплотнение поршней осуществляется, как и раньше, прокладками 6, 7 и 10.

Существенное значение имеют вспомогательные детали установки, назначение которых — предохранение основных частей прибора от деформации и обеспечение условий безопасности.

Для сохранности и лучшей центровки поршня 4 поверх него помещается пластинка 3 из мягкой стали, а затем цилиндр 2 из каленой стали ШХ15 с шлифованными параллельными торцами. Если требуется приспособиться к габаритам пресса, то применяют дополнительно такие же цилиндры, но изготовленные из рядовой стали.

Важной вспомогательной деталью является кольцо 12, предотвращающее перекос деталей поддонника по отношению к цилиндру. Второе такое кольцо 5 может служить в качестве меры безопасности для ограждения верхней части прибора.

Следует рассмотреть вопрос относительно возможности расчета прочности приборов для отпрессовывания растворов на примере последнего из

* Испытания таких приборов и отдельные опыты с ними проводились при давлениях до 1500 кг/см².

** Заготовка для этой детали готовилась из куска болванки меньшего диаметра отковкой. При этом достигалась необходимая прочность наклепом.

описанных, для которого такая оценка является практически наиболее важной.

Мы уже приводили высказывания П. Бриджмена относительно того, что расчеты прочности цилиндров, основанные на простой теории упругости, дают преуменьшенные значения. Примеры такого несоответствия приводятся также в монографии Д. С. Циклиса (1965, стр. 52), в которой подробно рассматриваются физические явления, возникающие в стенках сосудов высоких давлений. Суть их заключается в том, что при достижении давления внутри цилиндра, превышающего предел упругой деформации стали, металл начинает переходить в пластическое состояние. Этот момент определяется пределом пропорциональности металла σ_p или близким к нему пределом текучести σ_s . При дальнейшем увеличении давления толщина пластического слоя увеличивается и, когда он достигает наружной поверхности цилиндра, происходит разрушение. Этому моменту соответствует возникновение в металле напряжения σ_b , называемого пределом прочности металла, и достижение разрушающего давления внутри цилиндра $p_{\text{раз}}$. Разрушающее давление может быть вычислено по простой формуле (Соколов, 1958):

$$P_{\text{раз}} = \sigma_b \cdot \ln \alpha_0,$$

где α_0 — отношение наружного R и внутреннего r_0 радиусов цилиндра.

Однако давление разрушения в применении к нашим условиям эксплуатации аппаратуры высокого давления является критерием прочности, определяющим, по существу, только границу безопасности. Пластическая же деформация внутреннего слоя цилиндра, которая не приводит к разрыву прибора, но может сделать его непригодным, наступает, естественно, при меньшем давлении.

Максимальное давление P_s , не вызывающее пластических деформаций, согласно одной из теории прочности, приближенно определяется формулой

$$P_s = \frac{\sigma_s}{1,73} \frac{\alpha_0^2 - 1}{\alpha_0^2},$$

хотя, как указывает Циклис (стр. 50), момент начала пластических деформаций можно надежно определить только прямым экспериментом.

Если, однако, применить эти критерии оценки прочности к описанному выше цилиндру с отношением $R/r_0 = 4,5$ и принять, что для наиболее прочной стали 45ХНМФА $\sigma_b = 18000 \text{ кг/см}^2$, а $\sigma_s = 16000 \text{ кг/см}^2$, то величина разрушающего давления будет равна 27000 кг/см^2 , а величина давления, при котором начинается пластическая деформация, — около 8800 кг/см^2 . Диапазон давлений, лежащих между двумя вычисленными таким образом предельными давлениями, весьма велик и определяет только область, в пределах которой лежит максимальное рабочее давление. Ввиду этого величину предельного давления, обеспечивающего возможность многократного использования приборов, более надежно устанавливать опытным путем. Именно так и были определены рекомендуемые нами для описанных выше приборов области рабочих давлений.

Гарантированные пределы давлений не являются абсолютными, и возможно некоторое их превышение, если связанный с этим риск оправдывается наличием условий для ремонта аппаратуры.

В приведенных выше описаниях трех типов приборов основное значение имеют различные элементы конструкции, которые могут быть использованы в приборах других габаритов, приспособленных к более специальным задачам исследования. В частности, приборы той же конструкции, что и изображенные на рис. 1, но меньших размеров, нашли применение при послойном исследовании морских грунтов (Шишкина, 1956, и др.; Мангейм, 1966в). Мангейм применял приборы с внутренним диаметром цилиндра 28 мм и ограничивался весом образца для отжимания от 2 до 15 г. Для выделения растворов из малых объемов неуплотненных грунтов (илов) Мангейм (Manheim, 1968) предложил приспособление, представляющее собою медицинский шприц, укрепленный в станочке с винтом, посредством которого производится отжимание раствора в другой шприц меньшего объема.

С другой стороны, приборы существенно больших размеров — с внутренним диаметром цилиндра 65 мм — мы нашли выгодным применять для выделения растворов из кернов глинистых пород с плохой водопроницаемостью, но достаточно влажных.

Техника отпрессовывания растворов

Условия, в которых производится отпрессовывание растворов из почв, илов и осадочных пород, зависят от свойств изучаемого объекта: влажности, гидрофильности и водопроницаемости. Этими свойствами определяется выбор не только приборов, в которых непосредственно производится выделение растворов, но и вспомогательной аппаратуры, а также режима процесса выделения.

В качестве источников давления для отжимания растворов чаще всего применяются гидравлические прессы, хотя можно использовать винтовые или рычажные прессы, особенно для создания небольших давлений.

Для выделения растворов из влажных почв, илов, а также при благоприятных условиях и из горных пород могут быть применены небольшие гидравлические прессы, например 4-тонные типа школьных с ручными масляными насосами. Такая простая аппаратура применялась не только при полевых и стационарных почвенных исследованиях (Шаврыгин, 1948, и др.) и для выделения растворов из морских илов (Шишкина, 1956, и др.), но также и при исследованиях горных растворов. В частности, в лаборатории Н. М. Страхова (Пушкина, 1964) выделение растворов из 123 образцов пород, взятых с глубин до 1200 м, проводилось с помощью гидравлических прессов школьного типа. Такие же прессы применялись Н. П. Затенацкой (1963) для выделения растворов из глинистых грунтов в экспедиционных условиях.

Максимальное давление, создаваемое такими прессами в приборах с внутренним диаметром цилиндров 40 мм, составляет около 300 кг/см². Практически же для обеспечения возможности исследования широкого круга объектов, включая осадочные горные породы с малой естественной влажностью, необходимы рабочие давления, достигающие нескольких тысяч килограммов на квадратный сантиметр. Для создания давления в 10000 кг/см² в приборе с диаметром отверстия 30 мм требуется усилие около 70 т. Существуют конструкции компактных гидравлических прессов, создающих большое усилие, например малогабаритный гидравлический пресс на 1000 т, описанный Л. Ф. Верещагиным и др. (1960). Однако в большинстве случаев более доступны обычные лабораторные гидравлические прессы (Деметьев, 1951).

При выборе гидравлических прессов и насосов к ним следует иметь в виду, что при отпрессовывании растворов требуется поддерживать давление в течение длительного времени, а также то, что увеличивать давление в основной стадии отжимания необходимо весьма постепенно. Применение дорогих гидравлических прессов типа испытательных машин Амслера, в которых может быть осуществлен различный режим поддержания давления, в данном случае не оправдывается. Требования к установкам с гидравлическими прессами заключаются, во-первых, в отсутствии утечки в рабочем цилиндре прессы и, во-вторых, в малой — желательно регулируемой — производительности насоса.

Практически может возникнуть необходимость в улучшении уплотнения поршня гидравлического прессы установкой манжет или прокладок типа Бриджмена. Это относится, в частности, к гидравлическим прессам Армавирского ЗИП с насосами высокой производительности, компенсирующими утечку, но непригодными для длительной непрерывной работы. Такие насосы, а также прилагаемые иногда к прессам ручные насосы удобно заменять жидкостными насосами высокого давления типа НЖР* или аналогичными (Циклис, 1965, стр. 93).

В связи с необходимостью поддерживать давление на определенных ступенях в течение длительного времени желательно оборудовать установки автоматическими регулирующими устройствами. Мы применяли регуляторы двух типов: контактные манометры с реле, управляющими насосами высокого давления, и гидравлические аккумуляторы давления. В качестве последних для давлений до 150 кг/см^2 мы использовали газовые баллоны емкостью 6 л, соединяемые в перевернутом состоянии с рабочей жидкостью прессы.

При отпрессовывании растворов давление приходится увеличивать постепенно, чтобы раствор выделялся по возможности равномерно из всей массы образца. В противном случае нижний слой уплотнится относительно сильно и это затруднит выделение раствора из остального объема. Кроме того, при быстром увеличении давления возможно выдавливание самого объекта через фильтрующие прокладки, особенно если исследуются илы, влажные глины и т. п.

При плохой водопроницаемости грунта возможно примешивание к нему для ускорения процесса отжимания кварцевого песка. Однако в случае исследования пластичных объектов при этом не исключается возможность выдавливания отжимаемой массы из прибора в связи с тем, что нарушается образование в месте выхода раствора «обратного фильтра» с последовательно уменьшающимся навстречу раствору диаметром пор (песок, бумажный фильтр, уплотненный слой отпрессовываемого материала). Поэтому в отжимаемом образце более целесообразно устраивать дренаж — ряд углублений диаметром 3—4 мм, заполняемых песком.

Практически отпрессовывание при обычных исследованиях почвенных, иловых и горных растворов не доводится до конечного равновесного состояния и длится до получения достаточного для анализа количества раствора. Если однократное отпрессовывание не дает нужного количества раствора, его повторяют с новым образцом. При хорошей водопроницаемости образца и достаточной влажности (например, после полива почвы) отпрессовывание занимает не более часа. С другой стороны, при плохой водопроницаемости и малой влажности отпрессовывание может тянуться сутками, неделями и даже месяцами.

* Насос жидкостей регулируемый, выпускаемый учебно-производственными мастерскими МИФИ, создает давление до 1000 ат при производительности от 1 до 44 л/ч .

Большим препятствием при выделении раствора методом отпрессовывания может явиться в некоторых случаях трение образца о стенки цилиндра. Это трение может быть невелико при выделении растворов из илов и глинистых объектов, которые сами оказывают смазывающее действие, но оно особенно значительно в случае песчаных грунтов. При этом трение приводит к тому, что рассчитанное давление оказывается только на верхние слои отжимаемого образца, а нижние слои подвергаются меньшему давлению. Практически трение проявляется, в частности, в том, что при разборке прибора после опыта (при выдавливании отпрессованного образца во вспомогательный цилиндр) требуется очень большое давление, приближающееся к такому давлению, которое применялось при спрессовывании. Вследствие прилипания песка к стенкам цилиндра выталкивание образца происходит толчками, и прибору угрожает авария. В таких случаях целесообразно для отжима брать небольшие образцы грунта, чтобы уменьшить отношение высоты к диаметру. Кроме того, необходимо по возможности уменьшить трение грунта о стенки цилиндра. Это достигается применением многослойной гильзы из бумажной кальки, промазанной смесью графита и вазелина (1 : 1). Такая гильза помещается в цилиндр, и в нее загружается грунт. При этих условиях опыта прибор разбирается легко—при давлении, составляющем всего 1—2% от применяемого при спрессовывании, что указывает на достигаемое таким путем значительное снижение трения о стенки*.

При необходимости выделить растворы из большого числа проб грунтов, особенно из горных пород с малой влажностью, желательно производить одновременное отжимание нескольких образцов. Естественно, что для этого нужно иметь соответствующее число прессформ, но большие трудности связаны с приобретением достаточного количества гидравлических прессов. Поэтому бывает целесообразно устанавливать на одном гидравлическом прессе одновременно два прибора. Однако при этом необходимо принять меры для предотвращения возможного перекоса приборов.

Для этой цели нами применяются направляющие гильзы, как это изображено на схеме спаренной установки (рис. 4). При этом нижняя подставка 3 также служит для фиксирования положения приборов.

Правильное, точно вертикальное положение приборов при отжимании, а также применение описанных выше вспомогательных прокладок обеспечивают достаточную безопасность работы с приборами. Эту же роль играют и направляющие гильзы в спаренной установке, так как они защищают наиболее ответственные детали установки—поршни. При работе в области максимальных давлений (более 5000 кг/см^2) мы применяем дополнительно за-

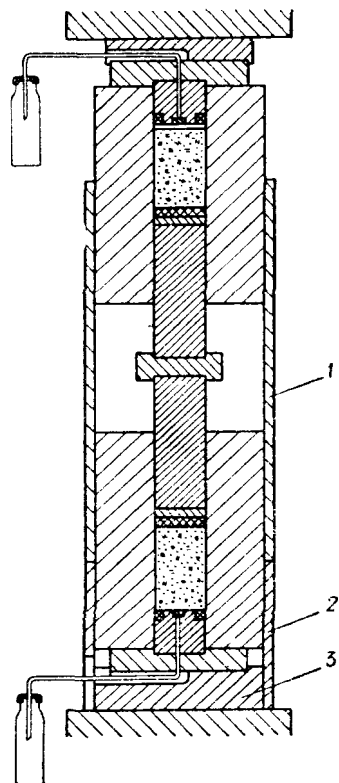


Рис. 4. Схема спаренной установки для отпрессовывания растворов.

1, 2 — направляющие гильзы;
3 — подставка.

* Еще лучшие результаты дает применение гильзы из пленочного фторопласта IV, обладающего исключительно малым коэффициентом трения.

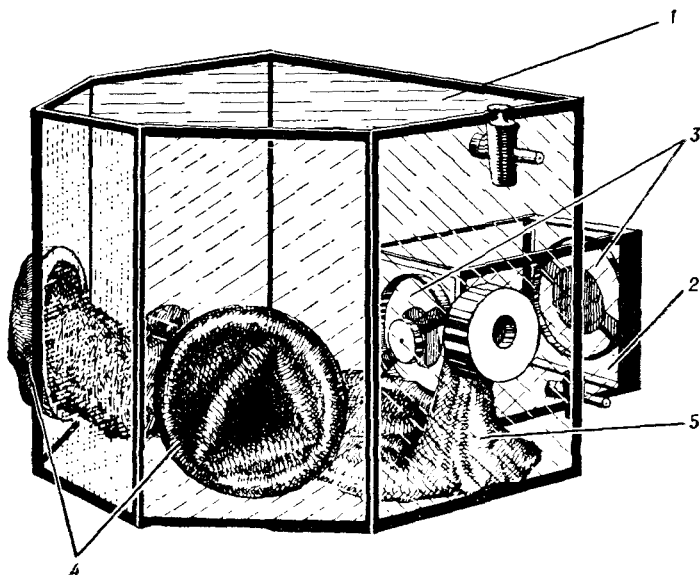


Рис. 5. Перчаточный бокс.

1 — основная камера; 2 — тамбур; 3 — крышки тамбура; 4 — перчатки; 5 — шар-пилот.

щитные щиты из блочного плексигласа толщиной 25 мм, вставляемые в пазы, прочно скрепленные с гидравлическим прессом*.

Отбор образцов пород для выделения горных растворов в редких случаях производится из обнажений**, обычно же — из буровых скважин, сразу после извлечения керна на поверхность. КERN нужного размера тщательно очищается от бурового раствора, для чего верхний слой по возможности соскабливается и тотчас же образец покрывается несколькими слоями замазки, упрочняемыми марлей. Замазка имеет состав: 1 ч. канифоли, 1 ч. парафина (или церезина), 1 ч. битума. Таким способом удастся достаточно хорошо сохранить естественное состояние пород. Однако оно может быть нарушено при последующих операциях, связанных с выделением горных растворов.

При исследовании легко окисляющихся горных пород мы встретились с необходимостью производить измельчение образцов и загрузку приборов в атмосфере азота. С этой целью нами был изготовлен перчаточный бокс***, изображенный на рис. 5.

Бокс состоит из основной камеры объемом около 50 л, в которой производятся операции, и тамбура размерами 24 × 17 × 17 см, служащего для

* В нашей практике произошли две аварии приборов, которые могли привести к несчастным случаям. Первая — цилиндр, изготовленный из стали неподходящей марки, разорвался пополам; вторая — разрушился поддонник слишком малого диаметра, когда на него по ошибке было дано давление 15000 кг/см². При этом откололся также кусок поршня, и весь прибор был выброшен из пресса со значительной силой.

** Такой отбор был возможен, например, в районе строительства Волгоградской ГЭС, когда некоторые образцы пород брались непосредственно из свежих откосов котлованов.

*** Этот бокс (Крюков, Семенов, Заводнов, 1960) был применен при исследованиях горных растворов района Кавказских минеральных вод (Крюков, Номикос, 1960).

Таблица 1

Сравнение составов растворов, выделенных при подготовке образцов в атмосфере азота и на воздухе

№ образца	Место отбора пробы и № буровой скважины	Глубина, м	Порода	Влажность до выделения горного раствора, %	Подготовка породы к отпрессовыванию	Концентрация ионов, мг·экв/л							рН
						Na	Mg.	Ca	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	Σ _и	
1	Район г. Ессентуки (с. Ново-Благодарное)	86	Мергель кумского горизонта	16,0	На воздухе	354,4	14,4	28,1	306,9	90,0	Нет	396,9	5,30
					В атмосфере азота	314,4	9,4	36,9	308,1	51,3	1,3	350,7	7,62
2	Пятигорск, 25	264	Песчаник свиты Горячего ключа	7,50	На воздухе	306,7	16,0	18,7	94,7	246,7	Нет	341,4	4,35
					В атмосфере азота	260,0	13,3	26,7	106,7	188,0	5,3	300,0	7,30
3	Пятигорск, 27	655	Песчаник нижнего мела	4,90	На воздухе	61,2	10,2	12,2	12,2	71,4	Нет	83,6	3,30
					В атмосфере азота	18,4	6,0	8,2	14,3	12,2	6,1	32,6	7,80
4	Кисловодск, 32	100	То же	10,2	На воздухе	80,4	23,5	21,6	4,9	118,6	2,0	125,5	7,01
					В атмосфере азота	65,7	18,6	22,5	4,9	97,0	4,9	106,8	7,67

Минералого-петрографическая характеристика пород

1. В породе содержится большое количество черной органической массы в виде прослоев до 10 мм шириной и пирита до 10%.
2. В породе встречаются участки черного илистого матернала (5 см длины и 1 см ширины). Содержание пирита в породе около 1%.
3. Порода почти на 100% состоит из кварца. Среди кварца встречаются зерна глаукогонита, поверхность которых покрыта мельчайшими образованиями пирита. Последний наблюдается также в зернах размером до 0,03 мм. Однако общее содержание пирита не превышает 0,5%.

4. Содержание глинистой части породы достигает 30%, что определяет породу как глинистый песчаник. Содержание кальция в породе около 2%, содержание пирита 0,5%.

введения необходимых предметов в основную камеру без нарушения в ней бескислородных условий. Тамбур герметически закрывается изнутри и снаружи крышками. Стенки бокса изготовлены из плексигласа, дно основной камеры — из нержавеющей стали.

Особенностью техники работы с боксом является способ замещения воздуха в основной камере азотом, позволяющий значительно ускорить процесс подготовки его к работе. Для этого в боковой стенке бокса сделано отверстие и к нему присоединен резиновый шар-пилот (№ 50). Воздух откачивается из камеры форвакуумным насосом, причем шар, присыпанный тальком, втягивается в камеру и довольно плотно облегает ее внутри. Объем оставшегося разреженного воздуха — главным образом около перчаток — составляет менее 1 л. После этого в камеру выпускается азот, очищенный пропусканием через накалившую медь, и затем операция повторяется. Двукратного откачивания и выпуска было достаточно для того, чтобы в камере осталось не более 0,01% кислорода. Процедура занимает около 2 ч, тогда как для замещения воздуха пропусканием азота через камеру требуется в несколько раз большее время и соответственно больший расход азота.

Вследствие того, что объем тамбура невелик, замещение воздуха в нем осуществляется простым откачиванием и впуском азота.

В табл. 1 приведено несколько примеров того, как условия подготовки образцов и загрузки приборов (в боксе и без бокса) влияют на состав выделенных растворов для образцов пород, поддающихся окислению благодаря содержанию в них сульфидных минералов.

Приборы для определения зависимости влажности от давления отпрессовывания

Для характеристики эффективности метода выделения растворов путем отпрессовывания основное значение имеет исследование зависимости остаточной (равновесной) влажности от прилагаемого давления. Изучение этой зависимости представляет и самостоятельный интерес, так как позволяет оценить физическое взаимодействие раствора и твердой фазы, а также может быть использовано для моделирования природных процессов отжимания растворов из илов и осадочных горных пород.

Вначале мы применяли для этого ту же аппаратуру, что и при выделении растворов с целью их анализа. Давление отпрессовывания варьировалось как за счет площади поршня в приборе, так и за счет усилия, передаваемого прессом (рычажным для малых давлений и гидравлическим для больших). Однако оказалось целесообразным применить специальные приборы, не предназначенные для собирания раствора, но в которых отпрессовывание могло бы производиться быстрее и требовало бы меньшего количества объекта.

Исследование зависимости влажности от давления отпрессовывания широко применяется в грунтоведении и инженерной геологии в виде так называемых компрессионных испытаний. Однако эти испытания производятся в узком интервале давлений — обычно до 10 кг/см^2 — и к этому интервалу давлений приспособлены применяемые приборы, например, приборы Н. П. Маслова и др. (Ломтадзе, 1952)*.

Для наших целей — исследований в возможно большем интервале давлений — эти приборы непригодны прежде всего из-за недостаточной меха-

* Значительно более высокие давления (при ударной нагрузке до 36000 кг/см^2) применялись М. М. Филатовым (1936) и Е. М. Сергеевым (1952) при исследовании изменения степени дисперсности грунтов под нагрузкой.

нической прочности. Кроме того, при обычных компрессионных испытаниях измеряется объем отпрессованной воды, из которого вычисляется остаточная влажность. Такой метод оказался бы совершенно неприменим при малых влажностях, и он вообще менее точен, чем метод прямого определения остаточной влажности, при котором не сказывается искажающее влияние деформации уплотняющих прокладок, вредных пространств и т. п.

В применяемых нами приборах для компрессионных испытаний были введены некоторые изменения по сравнению с описанными выше приборами для выделения растворов.

Прежде всего было принято во внимание то обстоятельство, что отношение высоты слоя отпрессовываемого объекта к его диаметру должно быть возможно малым, во-первых, для того, чтобы создаваемое в слое давление не было заметно уменьшено за счет трения о боковые стенки, а во-вторых, чтобы уменьшить сопротивление фильтрующего слоя.

Кроме того, для увеличения скорости отпрессовывания оба поршня — и верхний и нижний — были снабжены отверстиями для стока раствора. Благодаря небольшой высоте этих приборов они могли помещаться одновременно по три-пять между площадками гидравлического пресса. В опытах по определению равновесной влажности выделяемый раствор не собирался.

Была изготовлена серия таких приборов, отличавшихся между собой по материалам и конструкции, в зависимости от давления, на которое они были рассчитаны.

Комплект приборов с направляющей гильзой, предназначенных для давлений до 5000 кг/см^2 , схематически изображен на рис. 6. Цилиндры этих приборов были изготовлены из стали 40X, поршни — из стали ШХ15. Внутренний диаметр цилиндров 30 мм, наружный 85 мм. Для давлений до 10000 кг/см^2 применялись аналогичные приборы с цилиндрами из стали 3X2B8* с внутренним диаметром 30 мм и наружным 120 мм.

Для достижения давлений, превышающих 10000 кг/см^2 , понадобилось внести довольно существенные изменения в конструкцию прибора. По-видимому, значительных успехов в этом направлении можно было бы достигнуть, применив разработанный Бриджменом принцип конического прибора, в котором автоматически поддерживается внешнее давление на цилиндр, противостоящее внутреннему. Однако при достижимых таким способом давлениях до 50000 кг/см^2 прочность прибора ограничивается уже и материалом поршня. Стальные поршни в этих условиях уже неприменимы, и употребляются поршни из сверхтвердых сплавов, например, из карболов. Это обстоятельство значительно усложняет изготовление прибора, особенно если и поршне делать отверстие для стока раствора. Поэтому мы пока ограничили изготовлением более простого прибора со стальными поршнями.

Такой прибор, применявшийся нами при давлениях до 20000 кг/см^2 , изображен на рис. 7 и 8.

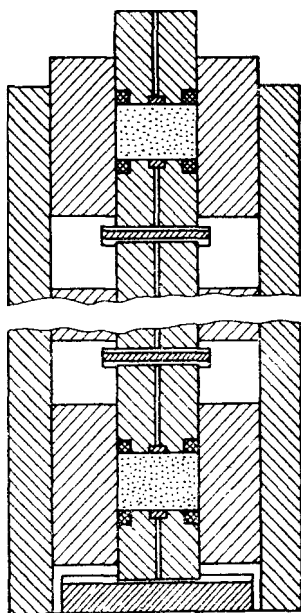


Рис. 6. Прибор для определения зависимости влажности от давления.

* Первоначально сконструированные нами для этой цели приборы более сложной конструкции были описаны В. Д. Ломтадзе (1951).

Цилиндр в нем упрочен по известному в артиллерийском и оружейном деле принципу скрепленной трубы, который применяется также и в аппаратуре сверхвысокого давления (Циклис, 1965).

Основная часть прибора — двойной цилиндр 7, 8, в котором образец сжимается между поршнями 2 и 6. Между поршнями и образцом помещаются диски-решетки 1 с отверстиями в 0,5 мм и песчаные прослойки. Поршни имеют отверстия диаметром 0,5 мм по оси, а на торцовых поверхностях — радиальные риски. Поршни сжимаются между поддонником 3 и вспомогательным поршнем 4. Последний направляется кожухом 5, который одновременно служит для предохранения в случае аварии. Никаких уплотняющих

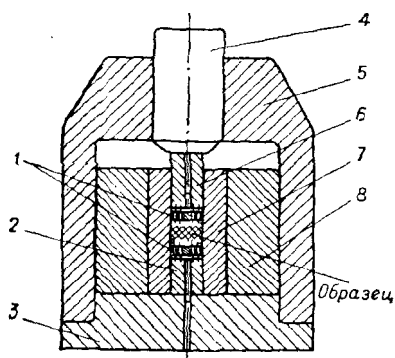


Рис. 7. Прибор для давлений до 20000 кг/см².

1 — решетки; 2, 6 — поршни; 3 — поддонник; 4 — вспомогательный поршень; 5 — кожух; 7, 8 — скрепленный цилиндр.

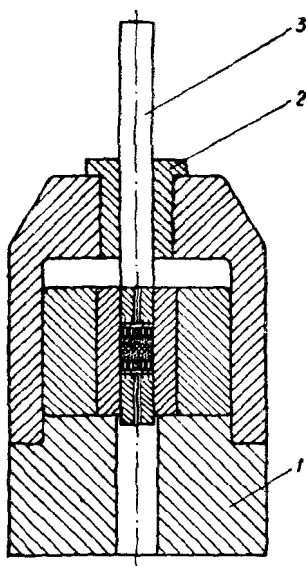


Рис. 8. Приспособления для разборки прибора.
1 — подставка; 2 — втулка; 3 — стержень.

прокладок здесь не применяется. Раствор вытекает как через центральные отверстия, так частично и через зазоры между цилиндром и поршнями.

Наружные щели прибора, через которые вытекает раствор, обильно замазываются вазелином, чтобы предотвратить испарение влаги из образца при длительном процессе отжимания.

Разбирается прибор с помощью приспособлений, изображенных на рис. 8. Вместо поддонника ставится подставка 1, и поршни вместе с образцом выдавливаются стержнем 3, направляемым втулкой 2.

Диаметр поршня в этом приборе 12 мм, наружный диаметр внутреннего цилиндра 28 мм, обсадного 66 мм. Обсадной цилиндр с отверстием на 0,05 мм меньше, чем диаметр внутреннего цилиндра, надевается на него горячей посадкой.

В качестве материала для цилиндра применялась сталь ОХН4М ($\sigma_s = 150$ кг/см²), термически обработанная до твердости $R_c = 50$. Поршень готовился из стали РФ1 и подвергался закалке до твердости $R_c = 64$.

При отпрессовывании растворов в этом приборе необходимо было особенно тщательно соблюдать условие постепенного увеличения давления. Для некоторых объектов (аскангель, органические гели, например, агар-агар) с трудом удавалось избежать выдавливания всей отжимаемой массы. Иногда это выдавливание происходило внезапно, с резким толчком и уже при очень высоких давлениях.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

Метод центрифугирования применяется, как известно, для выделения влаги из почвы с целью характеристики их водных свойств. На нем основаны определение так называемой молекулярной влагоемкости, предложенное А. Ф. Лебедевым (1936), и метод определения эквивалента влажности, применявшийся американскими почвоведом.

Конструкция приборов, служивших для этой цели, такова, что выделявшийся при центрифугировании раствор не собирался, а разбрызгивался по стенкам центрифуги. В приборе А. Ф. Лебедева, кроме того, объем исследуемого образца был так мал (около 1 г), что не было возможности получить достаточное количество раствора, если даже его собирать.

Центрифугирование использовалось и для выделения растворов из почв (Briggs, McLane, 1903, 1906). Выделение производилось в специальной центрифуге, где образец помещался в кольцевое пространство цилиндра с перфорированной внешней стенкой. Раствор при центрифугировании собирался в наружной кольцевой камере. Этим методом можно выделить раствор только из относительно влажных почв, и поэтому он почти не получил применения.

Метод центрифугирования в очень простой модификации применялся С. В. Бруевичем (1944) для выделения раствора из морских илов. Центрифугирование проводилось в обычных центрифужных пробирках, причем здесь происходило оседание частиц твердой фазы и иловый раствор отделялся над осадком. Этим методом исследовались только очень влажные илы (с содержанием воды более 35%). Аналогичный метод применялся для выделения растворов из грунтов при бурении экспериментальной скважины «Мохоп» (Rittenberg, Emery et al., 1963). В. Сварженский (Swarczewski, 1959) использовал этот метод также при определении содержания хлоридов в некоторых породах, благоприятных по условиям выделения растворов.

Нами для выделения растворов этим методом применялись специальные центрифужные пробирки, изображенные на рис. 9. Они были изготовлены из плексигласа и состояли из двух частей: верхней 1, в которую помещался центрифугируемый объект, и нижней 5 — поддона, в котором собирался раствор. В верхней части пробирки, на кольцевом уплотнении 4 из тонкой резины, находилась перфорированная пластинка 3 из нержавеющей стали и поверх нее — слой фильтровальной бумаги 2. Центрифугирование производилось с помощью центрифуги типа ЛН-2, дающей 6 тыс. оборотов в минуту.

При центрифугировании озерных и морских илов часть выделяемого раствора собиралась в нижней камере, часть же отстаивалась над илом — так же, как и при выделении по методу Бруевича. Однако этот метод выделения растворов более эффективен, чем вышеупомянутый, и применялся нами для выделения растворов не только из илов, но и из горных пород, в частности, песчано-алевритовых пород района Волгоградской ГЭС. Н. А. Комаровой по методу центрифугирования в описанной модификации выделялись почвенные растворы (Кауричев, Комарова и др., 1963).

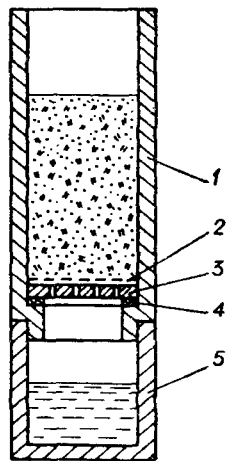


Рис. 9. Пробирка для выделения растворов центрифугированием.

1 — пробирка; 2 — фильтровальная бумага; 3 — перфорированная пластинка; 4 — уплотняющее кольцо; 5 — приемник.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖИДКОСТЬЮ

Метод замещения жидкостью применялся до сих пор только для выделения почвенных растворов, причем он был предложен для этой цели раньше и использовался чаще, чем метод выделения почвенных растворов отпрессовыванием.

Первым методом выделения почвенных растворов был именно метод вытеснения их водой, предложенный Шлезингом-старшим (Schloesing, 1866). Для выделения почвенных растворов почва в количестве 30 фунтов помещалась в стеклянный цилиндр и орошалась сверху водой, окрашенной кармином. Вытекающая снизу жидкость анализировалась. Из песчаной почвы удавалось этим путем выделить значительную часть почвенного раствора в неизменном состоянии, но для большинства типов почв этот метод оказался непригодным, так как замещение происходит весьма медленно и осложняется побочными процессами: растворением, диффузией, набуханием, пептизацией и т. п. Метод Шлезинга долгое время не применялся, и исследования почвенных растворов заменялись проводившимися в широких масштабах исследованиями водных вытяжек из почв.

Работы по методике выделения почвенных растворов стали проводиться, по существу, только в начале текущего столетия. Одной из первых среди них была работа А. Острякова (1912), и в ней был испытан принцип Шлезинга. Замещение производилось водой и раствором хлористого натрия. Остряков пришел на основании своих опытов к неблагоприятным выводам: только при выделении из песка часть раствора получалась в неизменном состоянии, при выделении же из почв концентрация раствора менялась с первых фракций.

Метод замещения почвенного раствора водой применялся в США, начиная с работы Бэрда и Мартина (Burd, Martin, 1923). Этот метод был технически усовершенствован Конрадом, Пробстингом и Маккинном (Conrad, Proebsting, McKinnon, 1930), а также Вайтом и Россом (White, Ross, 1939).

Усовершенствование заключалось в том, что замещение раствора водой производилось под давлением воздуха 3,5 атм в специальных приборах — металлических трубках с крышкой и дном, — скрепленным болтами.

В модификации, предложенной Вайтом и Россом, замещение водой применялось и в самой обстоятельной из зарубежных работ — Андерсона, Кейса и Кромера (Anderson, Keyes, Cromer, 1942).

Однако в большинстве случаев этот метод использовался для выделения растворов из почв, искусственно увлажненных обычно до 75% от полной влагоемкости.

Существенно улучшил методику замещения почвенных растворов В. И. Ищереков (1907). Этому исследователю принадлежит оказавшаяся весьма плодотворной идея применения в качестве замещающей жидкости этилового спирта. Замещение производилось в стеклянной трубке, в которой поверх почвы наливался слой спирта. Перемещаясь вниз, спирт осуществляет замещение почвенного раствора. Из трубки вначале вытекает почвенный раствор, затем смесь раствора со спиртом и, наконец, спирт.

Ищереков полагал, что общее количество солей в почвенном растворе не зависит от влажности почвы. На этом основании он считал целесообразным искусственно увлажнять почву перед выделением раствора, чтобы уменьшить количество потерянного раствора, которое в более влажной почве составляет относительно меньшую долю. Теперь известно, что, как правило, общее количество солей в почвенном растворе меняется при изменении влаж-

ности и, следовательно, увлажнение почвы недопустимо для получения естественного почвенного раствора.

Метод Ищерекова был встречен отрицательно И. П. Жолницким (1915), Л. А. Шмуком (1921—1923) и А. Г. Дояренко (1924), считавшими, что он применим лишь при сильном увлажнении почвы. Тем не менее возможность практического использования этилового спирта в качестве замещающей жидкости нашла подтверждение в работах Паркера (Parker, 1921), Мульвани и Полларда (Mulwani, 1942; Mulwani, Pollard, 1939). Испытывая различные способы выделения почвенных растворов, Паркер сравнил эффективность вытесняющих жидкостей: этилового спирта, метилового спирта, ацетона, воды, а также бензина, керосина, лигроина, этилацетата. При прочих равных условиях наибольшее количество раствора (35%) вытеснял этиловый спирт, тогда как метиловый — 24%, вода — 20% и ацетон — 12%. Несмешивающиеся с водой жидкости выделяли незначительную долю раствора. Впоследствии Н. А. Комарова (1956), также проводившая сравнение различных жидкостей, нашла, что только одна из них — диоксан — обладает несколько большей эффективностью, но различие между ними невелико и вместе с тем практическое применение диоксана затрудняется ввиду его токсичности.

Мульвани и Поллард при выделении растворов начинали замещение этиловым спиртом, а затем продолжали его водой. Этим достигалась экономия спирта при сохранении эффективности, поскольку оставался прежним фронт замещающего спирта. Однако выделение растворов производилось только из почв, имевших после полива высокую влажность.

Попытки применить для замещения почвенного раствора несмешивающиеся с водой жидкости, главным образом вазелиновое масло, делали Ван Зухтелен (Van Suchtelen, 1912) и Морган (Morgan, 1917). Замещение производилось или при отсасывании на бюхнеровской воронке, или под избыточным давлением газа в специальных аппаратах. Удовлетворительные результаты получались только при большой влажности почв и при их легком механическом составе. Сравнительно недавно Шолл (Schall, 1963) применил эпоксидную жидкость для выделения растворов методом замещения также из грубозернистых грунтов.

Идея применять для замещения раствора несмешивающиеся с водой жидкости кажется, на первый взгляд, заманчивой, так как при этом легко решалась бы задача разделения выделенного раствора и замещающей жидкости. Однако в данном случае замещение как таковое может происходить лишь в крупных порах, в мелкодисперсных же грунтах такая жидкость, как и при выделении растворов масляно-эмульсионным методом, фактически играет роль лишь среды, передающей давление.

Таким образом, изыскание других жидкостей, как смешивающихся с водой, так и не смешивающихся, которые могли бы лучше выполнять функцию замещения, чем этиловый спирт, не дало положительного результата. Вместе с тем, несмотря на подтверждение правильности выбора замещающей жидкости, метод Ищерекова оказался недостаточно разработанным для выделения растворов из почв с различным состоянием влаги. Для выделения же растворов из горных пород и илов этот метод вообще не применялся.

Одной из главных задач усовершенствования методики Ищерекова являлось ускорение процедуры замещения раствора. Значение скорости вытеснения заключается не только в экономии времени, но и в уменьшении эффекта диффузионного смешивания замещающей жидкости и выделяемого раствора на перемещающейся границе между ними. От последнего обстоятельства зависит полнота выделения раствора, не смешанного с замещающей жидкостью. Ускорение, однако, не должно быть доведено до «проскока» замещающей жидкости.

Конечной целью являлось применение метода замещения к выделению растворов из объектов различного характера, в том числе, по возможности, и из горных пород.

Методика замещения растворов в модификации Н. А. Комаровой (1956). Данная модификация метода Ищерекова заключается в следующем. Почва для повышения водопроницаемости смешивается в надлежащей пропорции с песком. Вытеснение производится в стеклянных или пластмассовых трубках длиной около 1 м. Смесь почвы с песком насыпается в трубку порциями, которые слегка утрамбовываются. Оптимальное соотношение между почвой и песком устанавливается эмпирически. В остальном выделение раствора производится так же, как в оригинальном методе Ищерекова.

Этот метод применялся Н. А. Комаровой для выделения почвенных растворов из солонцов при их естественной влажности, т. е. в одном из самых трудных случаев выделения почвенных растворов, когда обычный метод Ищерекова неприменим. Вытесняется раствор довольно долго, но благодаря простоте аппаратуры легко наладить одновременное исследование нескольких образцов. Недостатком этого метода является возможность изменений раствора во время замешивания почвы с песком. Кроме того, его трудно применять к твердым и глинистым грунтам.

Замещение растворов под давлением. Как уже упоминалось, для ускорения замещения почвенных растворов Бэрд, Мартин и другие авторы создавали давление над замещающей жидкостью с помощью сжатого газа.

Применявшиеся для этой цели аппараты имели прежде всего конструктивные недостатки. Отдельные части приборов соединялись с помощью болтов, что затрудняло их сборку и разборку. Кроме того, представляло неудобство само применение газа для создания давления. Если пользоваться обычной аппаратурой — баллонами со сжатым газом, снабженными редукционными вентилями, то доступный предел давлений ограничится двумя-тремя десятками атмосфер. Наконец, применение даже инертного газа может вызвать заметное смещение газовых равновесий в выделяемых растворах.

Наиболее существенно то обстоятельство, что в этой методике оставался недоработанным вопрос о достижении необходимой степени уплотнения образца почвы перед замещением раствора. В лучшем варианте (Anderson, Keyes, Cromer, 1942) это уплотнение производилось грузом, падающим с определенной высоты. Такое уплотнение весьма неудобно, и его можно варьировать только в небольших пределах давлений. От степени же предварительного уплотнения существенным образом зависит эффективность процесса замещения раствора.

Все эти обстоятельства побудили нас разработать приборы и технику, позволяющие применить метод замещения для выделения растворов не только из почв при достаточно широком диапазоне их свойств, но также в некоторых случаях и из горных пород.

Первый из примененных нами приборов для замещения почвенных растворов под давлением (Крюков, 1941, 1947) изображен на рис. 10. Конструкция этого прибора в основном такова же, что и прибора для отпрессовывания растворов — варианта, рассчитанного на небольшое давление (см. рис. 1). Отличие заключается в устройстве уплотнения верхнего поршня, в котором использован предложенный Бриджменом принцип некомпенсированной площади. Поршень является составным, его грибовидная часть 3 входит своим отростком в углубление основной части поршня. Между обеими частями поршня помещается резиновая прокладка, обеспечивающая надежное уплотнение в широком диапазоне давлений. Обе детали поршня

имеют отверстия с винтовой нарезкой для извлечения поршня по частям с помощью специального ключа.

Почва помещается в цилиндр и предварительно уплотняется с помощью пресса в течение 5—10 мин. При большой влажности некоторая часть почвенного раствора выделяется уже в процессе предварительного уплотнения и собирается в приемник. Затем поршень извлекается, и над почвой наливается слой спирта в количестве, достаточном для замещения почвенного раствора (обычно около 50 мл). После этого поршень вновь вставляется по частям в цилиндр и опять подвергается давлению, под действием которого происходит замещение раствора спиртом.

Выделяющийся раствор собирается или в бюретку с притертым крапом, или во взвешенные приемники — пробирки или пенициллиновые склянки. Когда раствор собирается в бюретку, граница между чистым раствором и следующей за ним водно-спиртовой смесью при легком покачивании бюретки обычно легко обнаруживается на глаз вследствие разности в коэффициентах преломления этих жидкостей, а также благодаря тому, что примесь спирта обычно вызывает помутнение раствора. Почвенный раствор сливается до этой границы через кран бюретки.

При собирании раствора по фракциям в отдельные приемники примесь спирта обнаруживается качественной капельной реакцией с гексанитроцератом аммония* (Rader, 1947; Duke, 1945), дающим розовое окрашивание уже при концентрации спирта 0,5%.

Значительное удобство для собирания раствора представляет применение автоматического коллектора фракций, одна из конструкций которого была разработана нами (Крюков, Семенов, 1960).

Для выделения растворов методом замещения из почв или рыхлых пород обычно требуется небольшое давление. В качестве источника давления удобно применять рычажный пресс, создающий усилие 0,5 — 1 т (рис. 11). Так как ход поршня при замещении раствора довольно велик, длина рычага пресса должна быть не менее 1 м. Может быть использован также гидравлический пресс типа школьного, дающий усилие около 4 т. Стойки в таком прессе необходимо заменить на более длинные — до 50 см.

Давление, необходимое для предварительного уплотнения почвы перед замещением раствора спиртом и для самого замещения, зависит от свойств почвы. Вообще большее уплотнение увеличивает выход почвенного раствора, однако чрезмерное уплотнение, особенно в случае почв с плохой фильтрующей способностью, может очень замедлить вытеснение почвенного раствора. Оптимальные условия для данного типа почв следует подбирать опытным путем.

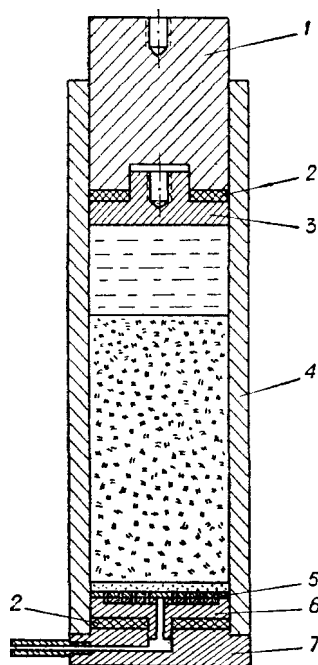


Рис. 10. Схема прибора для замещения растворов под давлением (первый вариант).

1 — поршень; 2 — резиновая прокладка; 3 — грибок; 4 — цилиндр; 5 — решетка; 6 — нижний грибок; 7 — поддонник.

* Реактив на спирт готовится растворением 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в 25 мл 2 н. азотной кислоты. На 2 капли исследуемого раствора берется 1 капля реактива.

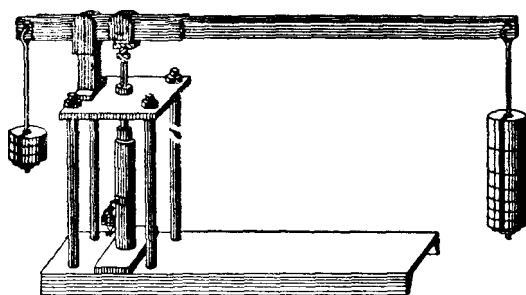


Рис. 11. Рычажный пресс.

Некоторые данные относительно условий предварительного уплотнения и прожимания и количества вытесняемого раствора приведены в табл. 2. Повышение давления при предварительном уплотнении увеличивает выход раствора, но одновременно замедляет его выделение. В общем же выделение раствора по этому методу происходит значительно быстрее, чем при других методах.

Второй вариант прибора для выделения растворов методом замещения изображен на рис. 12. Испытуемый образец помещается в цилиндр 4 и уплотняется с помощью пресса рычажного или гидравлического между поршнями 2 и 5. Поршни снабжены кольцевыми резиновыми уплотнениями и упираются в подставки 1 и 6. Поршни имеют отверстия для стока раствора, прикрываемые пистонами 3. После уплотнения верхняя подставка 1 убирается, на поршень 2 надеваются уплотняющее резиновое кольцо и второй цилиндр 10. В него наливается замещающая жидкость, вставляется поршень 7, имеющий грибовидную приставку 9, уплотненную резиновой прокладкой 8, и производится прожимание замещающей жидкости через образец. Выделяемый раствор собирается, как и в первом варианте, в приемник до момента появления замещающей жидкости.

Таблица 2

Данные по выделению почвенных растворов методом прожимания спиртом

Почва	Начальная влажность, % на сухую почву	Давление при предварительном спрессовывании, кг/см ²	Давление при прожимании, кг/см ²	Осталось раствора, % на сухую почву	Время на выделение раствора, мин
Чернозем (каменно-степная опытная станция)	15,52	27,1	5,4	7,45	40
То же	16,32	108,7	21,3	6,78	80
Серозем (Пахта-Арал, гор. 10—25)	9,81	21,7	3,2	6,52	11
То же	9,81	54,3	3,2	5,42	20
»	9,81	110,6	10,9	3,84	30
Лугово-солончаковая, тяжелосуглинистая почва (Федченское опытное поле), среднезасоленная, гор. 35—65	15,35	13,4	10	6,67	100
То же, сильнозасоленная, гор. 12—25	24,06	13,4	8	10,9	90

Этот вариант прибора является более совершенным, так как отпадает необходимость извлечения поршня из стакана перед заполнением его спиртом, что очень существенно особенно в тех случаях, когда для предварительного уплотнения требуется применять большое давление и извлечь поршень трудно.

Описанный метод замещения растворов под давлением нашел довольно широкое применение при почвенных исследованиях главным образом в условиях стационаров. При этом можно было исследовать растворы также в образцах почв с ненарушенной структурой, отбиравшихся с помощью специального почвенного бура типа конструкции Желиговского в тонкостенные цилиндры — вкладыши. Выделение растворов производилось в этих же цилиндрах с помощью приспособлений, аналогичных изображенным на рис. 12. В принципе этот же метод может быть применен для выделения растворов из образцов грунтов или пород, взятых с помощью грунтоносов или керноотборников, применяемых при газо-керновой съемке.

Благодаря тому, что описанный метод позволяет выделять растворы быстро, появилась возможность выполнять работы по комплексному исследованию почвенных растворов. Так, метод использовался В. А. Ковдой (1946) и П. И. Шаврыгиным (1948) в Ферганской долине и Голодной степи, а также О. А. Грабовской (1961) на Вахской почвенно-мелиоративной станции при изучении режима почвенных растворов на орошаемых засоленных почвах. И. Н. Скрынниковой (1959) этот же метод был применен при исследовании динамики почвенных растворов подзолистых почв Московской области.

По-видимому, метод замещения спиртом под давлением может быть рекомендован в качестве основного метода выделения почвенных растворов, так как с помощью той же аппаратуры можно, в случае необходимости, производить отпрессовывание растворов при умеренных давлениях.

В. В. Красинцева (1956) и Н. П. Цыба и П. А. Крюков (1959) показали, что данный метод можно также применять и для выделения горных растворов. Однако опыты В. В. Красинцевой относятся к единичным образцам пород и не вполне удачны. Нами же выделялись растворы из однотипных, благоприятных по фильтрационным свойствам песчано-алевритовых пород района строительства Волгоградской ГЭС.

Для более широкого использования метода замещения спиртом при исследовании горных растворов оказалось необходимым конструирование специальных приборов, дающих возможность варьировать давление предварительного уплотнения и давление прожимания в достаточно широких пределах и независимо друг от друга.

Основная часть такого прибора изображена на рис. 13. Нижняя часть прибора представляет собой гидравлический пресс 1, с помощью которого

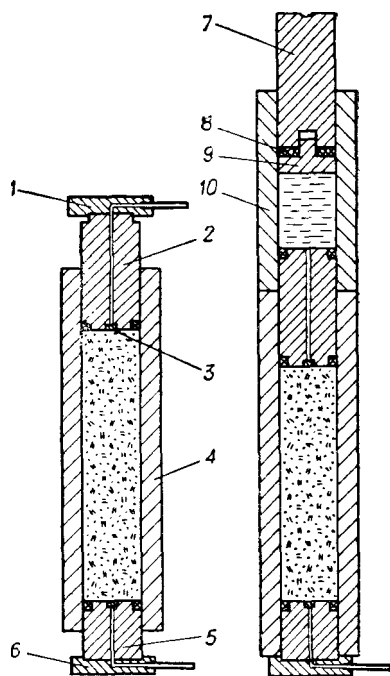


Рис. 12. Схема прибора для замещения растворов (второй вариант).

1, 6 — подставки; 2, 5, 7 — поршни; 3 — поршень; 4 — цилиндр; 8 — резиновая прокладка; 5 — грибовидная протавка; 10 — второй цилиндр.

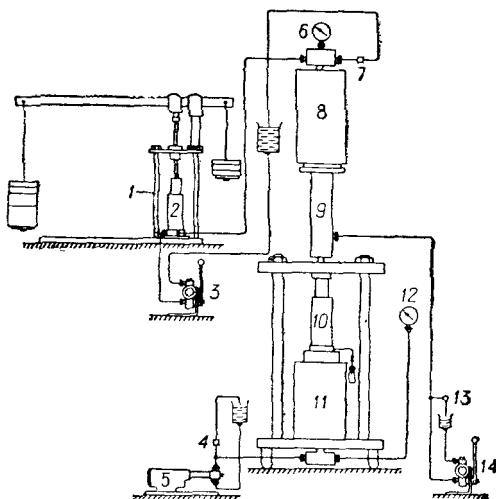
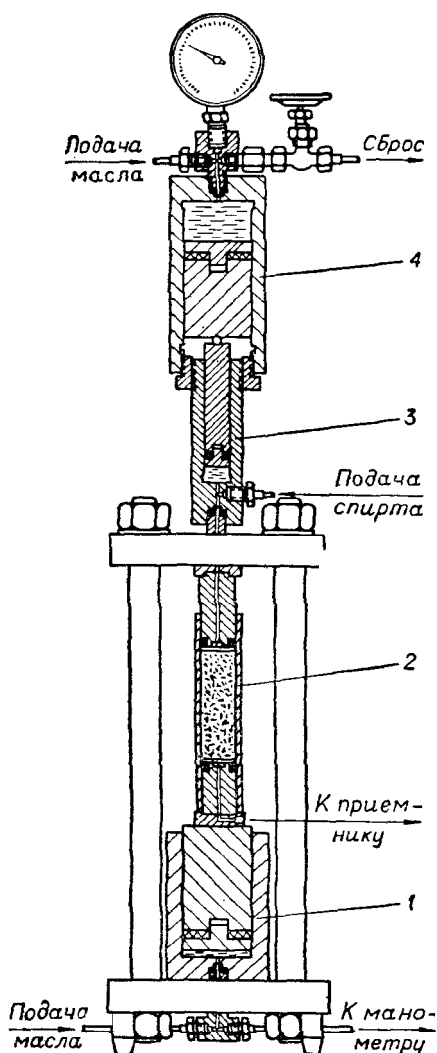


Рис. 14. Общая схема установки для замещения растворов (третий вариант).

1 — рычажный пресс; 2 — вспомогательный цилиндр; 3, 14 — ручные насосы; 4, 7, 13 — вентиля; 5 — насос НЖР; 6, 12 — манометры; 8—11 — цилиндры гидравлических прессов.

Рис. 13. Схема прибора для замещения растворов (третий вариант).

1, 4 — цилиндры гидравлических прессов; 2 — цилиндр с грунтом; 3 — цилиндр со спиртом.

производится предварительное уплотнение породы в цилиндре 2 и поддерживается постоянное давление на породу в процессе замещения. Давление в цилиндре пресса создается с помощью насоса типа НЖР.

Верхняя часть прибора является мультипликатором, состоящим из цилиндра большего диаметра 4, с маслом в качестве рабочей жидкости, и цилиндра меньшего диаметра 3, в котором помещается спирт, прожимаемый через породу.

Масло в верхний цилиндр подается ручным поршневым насосом, и его давление поддерживается постоянным с помощью полуавтоматического регулирующего устройства, изображенного на общей схеме установки (рис. 14).

Это устройство состоит из рычажного пресса 1, оказывающего давление на масло во вспомогательном цилиндре 2, соединенном параллельно с верхним цилиндром 8 мультипликатора. По мере опускания рычага пресса масло подкачивается ручным насосом 3.

С помощью этого прибора нам удавалось, применив для предварительного уплотнения давление 1400 кг/см^2 и для прожимания спирта 420 кг/см^2 ,

выделять раствор плотных песчаников (апт, баррем) района Кавказских минеральных вод с влажностью 5,7 — 10,2%. Продолжительность замещения составляла около суток, тогда как прямое отпрессовывание равной доли раствора (~60%) занимало около 3 недель и при этом требовалось давление до 9000 кг/см² (Крюков и Номикос, 1960).

То обстоятельство, что при замещении растворов применяются относительно очень малые давления, дает этому методу принципиальное преимущество перед методом отпрессовывания в тех случаях, когда необходимо избежать влияния чрезмерно больших давлений на состояние равновесия между растворами и минералами, входящими в состав пород.

Аппаратура, сконструированная для выделения растворов методом замещения, может быть применена для исследования процессов, происходящих при протекании воды через почвы и породы. Сюда относятся, прежде всего, замещение и вымывание одних вод, пропитывающих грунты, другими водами как в естественных условиях водообмена и инфильтрации, так и при искусственных мероприятиях, таких как орошение, промывки и заводнение. При этом условия эксперимента, моделирующего названные процессы, могут варьироваться в широких пределах в отношении и степени уплотнения грунта, и градиента давления. С помощью этой же аппаратуры могут быть исследованы различные химические и коллоидно-химические явления, в том числе хроматографические в широком смысле этого понятия, сопровождающие прохождение растворов через природные объекты или дисперсные ионообменные системы, являющиеся их моделями. В частности, подобная аппаратура может быть применена для исследования так называемых ионных ситовых, или фильтрационных, эффектов, которые в последнее время часто привлекаются для объяснения происхождения подземных рассолов.

О МЕТОДАХ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

К методам анализа горных, почвенных и иловых растворов предъявляются специальные требования, если объемы выделяемых растворов малы и концентрация их невелика. Такие случаи являются обычными, особенно когда анализ производится по фракциям. Поэтому требуется применение микро- или полумикрометодов анализа. Исключение составляют исследования растворов из увлажненных засоленных почв и из илов соляных озер, при которых могут быть применены обычные макрометоды анализа. Кратко опишем ход анализа растворов на основные компоненты*.

Обычно анализ начинается с измерения величины pH со стеклянным электродом (Крюков, Сочеванов, 1954). При ограниченном объеме раствора он помещается в тигелек или специальную стеклянную чашечку, соответствующую по размеру шарик электроду. При минимальных объемах необходимы стеклянные микроэлектроды типа Мак Иннеса.

Анализ раствора проводится в определенной последовательности, позволяющей ориентировочно предвидеть концентрации определяемых ионов.

Общая минерализация приблизительно оценивается по величине электропроводности раствора, измеряемой в микрососуде типа пипетки (Крюков, 1947а, 1954а). Принимается, что концентрация раствора (в мг · экв/л) равна удельной электропроводности $\kappa \times 10^4$. Возможности использования измерений электропроводности для более точного определения общей

* Большая часть этих методов описана в наших статьях в сборниках: «Современные методы химического анализа природной воды». Изд-во АН СССР, 1955, и «Руководство по полевым и лабораторным методам исследования почв», т. IV, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1947.

концентрации рассмотрены в цитированных сборниках, а также в статьях М. П. Бейсовой, П. А. Крюкова и Г. М. Маркович (1959) и М. П. Бейсовой (1959).

Если объем раствора мал (менее 5 мл), то перед дальнейшим анализом его удобно разбавить в мерной колбочке (калиброванном пикнометре) емкостью 5—10 мл.

Отмеривание раствора для разбавления, а также последующий отбор аликвотных частей раствора для отдельных определений производится калиброванными микропипетками объемом 1 — 2 мл, обыкновенными или с делениями. Для наполнения пипеток служит пневматическое приспособление в виде шприца с винтовой подачей поршня, такое же, какое применяется для бескановых микробюреток (Крюков, Коларова, 1939; сб. «Современные методы анализа природной воды», стр. 17).

Суммарное содержание хлоридов и сульфатов (при отсутствии солей других сильных кислот) определяется методом катионирования. Отмеренный объем раствора, содержащий от 0,01 до 0,1 мг экв солей, пропускается через колонку со слоем катионита КУ-2 и в Н-форме высотой 15 см. Раствор выходит из колонки через хлорвиниловую трубочку, поднятием или опусканием конца которой регулируется скорость прохождения раствора. Затем катионит промывается 50 мл воды, полученный раствор продувается воздухом, лишенным угольной кислоты, и титруется раствором буры со смешанным индикатором метиленблау-метилрот.

Концентрация ионов хлора определяется потенциометрическим титрованием. При содержании хлоридов менее 10 мг экв/л титрование производится в спиртовой или ацетоновой среде. Проба исследуемого раствора, содержащая не менее 0,001 мг экв Cl^- , выпаривается в стаканчике почти до суха, разбавляется 25 мл этилового спирта или ацетона, подкисляется 0,5 мл 2н. H_2SO_4 и потенциометрически титруется раствором AgNO_3 с хлоросеребряным и стеклянным электродами (последний служит в качестве вспомогательного) (Крюков, 1954в).

Применяется также меркуриметрический метод титрования ионов хлора раствором азотнокислой окисной ртути со смешанным индикатором дифенилкарбазон-бромфенол синий (Нюмикос, 1955; сб. «Современные методы...», стр. 44).

Концентрация сульфатных ионов определяется по разности между суммой анионов сильных кислот, найденной катионированием, и концентрацией ионов хлора. При малом относительном содержании сульфатных ионов они могут быть непосредственно определены трилометрическим методом («Современные методы...», стр. 47) или более точным методом кондуктометрического титрования (Бейсова, Крюков, 1957).

Щелочность, если она обусловлена только солями угольной кислоты, определяется прямым титрованием кислотой со смешанным индикатором метиленблау-метилрот при продувании воздухом, лишенным угольной кислоты. При наличии солей других слабых кислот (органических) применяется метод обратного титрования: прибавляется избыток кислоты, и он оттитровывается потенциометрически щелочью до исходного значения величины рН исследуемого раствора. Разность объемов израсходованных кислоты и щелочи соответствует концентрации солей угольной кислоты (Крюков, Шульц, 1955).

Концентрация ионов натрия может быть определена с помощью стеклянного электрода, обладающего натриевой функцией, который предварительно калибруется по стандартным растворам хлористого натрия. При этом непосредственно измеряемой величиной является активность ионов натрия, и для перехода к аналитической концентрации необходимо вычислить из ионной силы раствора коэффициент активности (Крюков, Шульц, Горемы-

кин, 1955; Горемыкин, 1962). Определение натрия производится также объемным дикуранилацетатным методом с восстановлением урана металлическим кадмием и титрованием сернокислым церием потенциометрическим методом или с фенилантраниловокислым натрием в качестве индикатора (Крюков, Коларова, 1939).

Суммарная концентрация ионов кальция и магния и ионов кальция в отдельности определяется трилонометрическим методом с индикаторами кислотным хромом сине-черным или аналогичным при титровании «жесткости» и мурексидом при определении кальция («Современные методы...», стр. 19—30).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ,
СВЯЗАННЫЕ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ГОРНЫХ,
ПОЧВЕННЫХ И ИЛОВЫХ РАСТВОРОВ

Вопросы методики выделения горных, почвенных и иловых растворов тесно переплетаются с задачами изучения особенностей естественного состояния этих растворов, а также исследования природных процессов отжатия растворов из илов и горных пород, их замещения и фильтрации.

По существу, выделение растворов отжиманием или замещением моделирует соответствующие природные процессы, протекающие в илах и горных породах.

При рассмотрении состояния растворов в таких сложных по составу полидисперсных системах, какими являются почвы, илы и горные породы, возникает много вопросов, не выясненных и для гораздо более простых, классических в коллоидной химии систем. В частности, почти не было исследовано изменение состава растворов при отжимании из гелей. Вместе с тем описанная выше экспериментальная техника отжимания и замещения растворов с применением высоких и сверхвысоких давлений открывает новые возможности для изучения ряда основных явлений, характеризующих поведение растворов электролитов в дисперсных системах. Поэтому исследования в данной области приобретают более общее значение, особенно для электрохимии ионообменных материалов.

Почвенные, иловые и горные растворы обычно рассматриваются как жидкая фаза почв, илов и пород. При этом отпращиваются от состояния влаги в грубодисперсных системах, которые часто иллюстрируются схемами, изображающими воду различных категорий, окружающую частицы твердой фазы и расположенную в порах различной конфигурации.

Такое представление не всегда точно. Не вся влага может рассматриваться как обособленная жидкая фаза, так как часть ее образует с коллоидами, особенно органическими, гели, которые приближаются по свойствам к молекулярно-дисперсным системам. Это состояние влаги обычно не учитывается в схемах, применяемых к почвам и грунтам.

Воздействие на растворы развитой поверхности раздела с твердой фазой, а тем более вхождение их в состав гелей вызывает не только изменение и неоднородность их физического состояния, но также и неоднородность химического состава. Однако до сих пор не была установлена зависимость между физическим состоянием и химическим составом различных частей почвенных, иловых и горных растворов.

Состояние данного вопроса и его геохимическое значение было наиболее четко охарактеризовано В. И. Вернадским (1933, стр. 94—95): «В областях скопления рыхлых масс, в почвах, в илах, в осадочных породах, проникнутых водою (пластовые, подземные воды стратисферы), по-видимому, огромные массы воды охвачены этой формой проявления частичных сил. Их неправильно называют почвоведы и гидрологи пленочными водами. Это

пленочные растворы. Здесь спор не о словах, так как выводы из свойств пленочных «вод» не всегда совпадают со свойствами пленочных «растворов». Природные воды — это природные растворы, но строение и свойства этих водных растворов различны в тех расслоениях, какие образуются в твердой среде, проникнутой водой. Слои воды гигроскопической, обволакивающей частицы твердого тела, капельно-жидкой и пленочной в одной и той же массе воды должны быть физически и химически различны. Учитывая это положение как эмпирическое обобщение, нельзя, однако, сейчас дать ему точное количественное выражение».

Исследование количественных закономерностей, характеризующих физическое и химическое состояние почвенных, иловых и горных растворов, явилось одной из основных задач нашей работы.

В силу необходимости мы останавливаемся на изучении лишь некоторых, наиболее важных с нашей точки зрения, явлений, непосредственно связанных с обоснованием самой возможности исследования почвенных, иловых и горных растворов. Сюда относятся, прежде всего, явления, наблюдаемые при выделении растворов и определяемые особенностями их состояния (Крюков, 1959; 1964; 1966а, 1966б).

Большое значение как для установления эффективности методики выделения растворов отпрессовыванием, так и для оценки роли природных процессов их отжимания имеет характеристика зависимости между прикладываемым давлением и остаточной влажностью. Исследование этой зависимости может быть использовано, в частности, для реконструкции максимального давления, испытанного породой в естественной обстановке.

В отношении выявления химических особенностей почвенных, иловых и горных растворов первоочередной задачей является установление степени их однородности (или неоднородности) и соотношения состава выделенных растворов и растворов, находящихся в естественном состоянии. С этим связаны основные теоретические проблемы в исследовании почвенных, иловых и горных растворов, потребовавшие для освещения специальных исследований. Они заключались преимущественно в изучении изменений состава растворов при их выделении из гелей и в выяснении роли электрохимических явлений в этих изменениях. Электрохимические явления наблюдаются прежде всего в известном суспензионном эффекте, исследованном нами не только в отношении водородных ионов, с которыми этот эффект обычно связывается, но и в отношении ионов натрия. Кроме того, нами было обнаружено возникновение разности потенциалов при отпрессовывании растворов из гелей, сходное с суспензионным эффектом и совпадающее с изменением концентрации выделяемых растворов.

С установлением характера и природы изменения состава растворов при отжимании из гелей связано выяснение реального значения так называемого фильтрационного эффекта в подобных процессах. Этот вопрос был нами также экспериментально исследован.

Помимо проблем коллоидно-химического характера, нуждаются в освещении также вопросы, относящиеся к влиянию давления на условия физико-химических равновесий между почвенными, иловыми и горными растворами и соответствующей твердой фазой. Это влияние может сказываться не только при выделении растворов с применением высоких и сверхвысоких давлений и представлять методический интерес, но также — для горных растворов — определять условия растворимости и фазовых превращений солей в природной обстановке — на больших глубинах, где дополнительным фактором является повышенная температура. В качестве примеров такого влияния рассматриваются характер плавления глауберовой соли при высоких давлениях и влияние давления на растворимость гипса.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЛАЖНОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ ОТПРЕССОВЫВАНИЯ

Состояние горных, почвенных и иловых растворов характеризуется, прежде всего, прочностью их связи с твердой фазой или с макромолекулами гелей, в состав которых они входят. Эта связь препятствует отделению растворов и может быть количественно оценена на основании определения зависимости между величинами применяемого для отжимания давления и равновесной остаточной влажности.

Взаимодействие твердой и жидкой фаз грунтов и почв характеризуется этой зависимостью более полно, чем так называемыми гидрологическими константами — максимальной молекулярной влагоемкостью (по Лебедеву, 1936) или эквивалентом влажности (Briggs, McLane, 1907), поскольку эти константы определяются при одних, произвольно выбранных, условиях, соответствующих небольшим давлениям, создаваемым при отжимании или центрифугировании. Это же относится к «15-атмосферному коэффициенту», соответствующему влажности после отжимания при давлении 15 *атм.*, который был предложен Ричардсом и Вивером (Richards, Weaver, 1943).

В наших целях зависимость влажности от давления отпрессовывания должна была быть изучена в широком интервале давлений, охватывающем как условия лабораторных опытов по выделению растворов с целью их анализа, так и условия отжимания растворов из грунтов и пород в природной обстановке.

Почвы и поверхностные слои илов подвергаются очень небольшому давлению, которое возрастает только при их захоронении, но давления, испытываемые горными породами, достигают многих тысяч килограммов на квадратный сантиметр. Особенно большие давления создаются силами тектонического характера.

Исследования в широком интервале давлений желательны и для оценки сил, с которыми удерживается вода в подобных дисперсных системах.

В зависимости влажности от давления особенно интересны и вместе с тем мало изучены крайние области малых и очень больших давлений и, соответственно, больших и малых влажностей.

В системах с большой влажностью многими способами обнаруживается наличие структуры, обладающей некоторой механической прочностью и создающей препятствия для перемещения внутри системы, в частности для перемещения твердой фазы по отношению к жидкой при их разделении.

Не касаясь хорошо известных способов определения структурной вязкости (Гатчек, 1935), упомянем о явлении затрудненной тепловой конвекции в суспензиях глин (Крюков, 1936). Исследование характера теплопередачи оказалось одним из наиболее тонких методов обнаружения внутренней структуры в суспензиях. Действительно, в суспензиях некоторых глин, например Ахтальской сопочной грязи, даже при концентрации твердой фазы в 1% не возникает конвекционных токов при нагревании снизу, т. е. теплопередача происходит не за счет конвекции, как в жидкостях, а за счет теплопроводности, как в твердых телах.

В образовании подобных систем, обычно обладающих тиксотропными свойствами, играет роль форма частиц, благоприятствующая построению сотообразных и т. п. структур (Фрейндлих, 1939). Однако основное значение имеет образование вокруг частиц ориентированных слоев дисперсионной среды, положенное Б. В. Дерягиным (1932, 1941, 1955) в основу его представлений о расклинивающих силах в тонких слоях воды как факторе стабильности коллоидных систем.

Особенности состояния воды — ее механические свойства в суспензиях и тиксотропных гелях играют роль, главным образом, на самом первом этапе осадкообразования, протекающем в жидких илах при их постепенном

уплотнении за счет продолжающегося оседания взвешенных частиц. Для характеристики же процесса уплотнения осадков на последующих стадиях диагенеза и катагенеза представляет интерес состояние влаги и ее поведение при отжимании под действием все возрастающих нагрузок вплоть до весьма значительных, соответствующих превращению осадка в плотную горную породу.

До недавнего времени зависимость между осадочной влажностью и давлением при отжимании влаги из интересующих нас тонкодисперсных систем оставалась малоизученной, особенно для области высоких давлений (порядка сотен и тысяч килограммов на квадратный сантиметр). За последние 10—15 лет благодаря исследованиям, проводившимся в связи с проблемами геологии и смежных областей — почвоведения, технологии глин (т. е. в прикладной физической химии дисперсных систем), сведения о характере процессов «компакции» значительно расширились. Они базируются, с одной стороны, на анализе природных соотношений между объемом пор в породах и глубиной их погружения (или соответствующим давлением) и, с другой, — на результатах лабораторных исследований, причем характеризуют преимущественно ранние стадии процессов уплотнения, которым отвечают нагрузки в пределах 100 кг/см^2 или глубины погружения около 0,5 км.

Современному состоянию исследований процессов уплотнения осадков, преимущественно глинистых, посвящены обзоры Энгельгардта (Engelhardt, 1960), Мида (Meade, 1964, 1966, 1968) и Ю. В. Мухина (1965). Однако некоторые этапы проводившихся исследований, связанные с созданием экспериментальной техники и развитием проблемы в целом, представлены в них недостаточно полно.

Исследования в широком диапазоне количественных зависимостей между влажностью и давлением при отпрессовывании для различных почв и глин начаты нами в связи с разработкой методики выделения почвенных растворов (Крюков, 1941, 1947а). Были сконструированы аппараты, описанные выше, специально предназначенные для такого рода компрессионных испытаний. Предел применявшихся давлений составлял вначале 6800 кг/см^2 , а затем он был расширен до 20000 кг/см^2 (Крюков, Комарова, 1954, 1956; Крюков, 1959).

В. Д. Ломтадзе (1951, 1953) с помощью наших приборов исследовал компрессионные зависимости для некоторых глин вначале до 1000 кг/см^2 , а затем до 5000 кг/см^2 . Однако в этих опытах* отжимание производилось в течение времени, недостаточного для достижения равновесного состояния (около суток), вследствие чего полученные данные имеют приближенный характер.

Ряд опытов по определению количества воды, удерживаемого при отжимании глинами с различным составом поглощенных оснований, описан Г. В. Куколевым и Я. М. Сыркиным (1955). Но в этих опытах заданное давление поддерживалось только в течение 10 мин, т. е. совершенно не учитывалась необходимость достаточно длительного отжатия, — до прекращения выделения влаги.

Исследования компрессионных зависимостей, весьма близкие к нашим по методике, независимо от нас, но несколько позже, были выполнены Чилингаром и Найтом (Chilingar, Knight, 1960). Их первые опыты проводились при давлениях до 12700 кг/см^2 . В дальнейшем интервал давлений был доведен в отдельных опытах до 28000 — 35000 кг/см^2 , но основная часть данных получена для давлений до 14060 кг/см^2 (Chilingar, Rieke, Robertson, 1963;

* На эти опыты иногда ссылаются как на первые исследования такого рода (Страхов, Залманзон, 1957; Мухин, 1965).

Rieke, Chilingar, Robertson, 1964; Chilingar, Rieke, 1968). Исследуемые объекты (в том числе различные глины) в наших опытах и в опытах Чилингара и Найта были близки, поэтому полученные результаты вполне сопоставимы.

Такие же сравнимые данные были получены Энгельгардтом и Гайда (Engelhardt, Gaida, 1963), исследовавшими уплотнение глин под давлением до 3200 атм.

Как в наших опытах, так и в опытах Чилингара и др., а также Энгельгардта и Гайда образцы под нагрузкой выдерживались длительное время, особенно при больших степенях уплотнения, когда требуемое время доходило до нескольких недель. Это методическое единообразие позволяет сопоставить результаты наших опытов с данными, полученными этими авторами.

Объекты исследований. Выбор объектов исследования определялся различными задачами: обоснованием эффективности метода выделения растворов отжиманием, получением характеристики состояния влаги в объектах, различных в коллоидно-химическом отношении, оценкой условий отжимания влаги из пород в природной обстановке.

Исследовались глины различного минералогического состава (каолин глуховецкий, бентонит огланлинский и аскангель), почвы трех типов — чернозем воронежский (Каменно-Степная опытная станция, горизонт A_1), солонец заволжский (Алексашкинский стационар) и серозем (Пахта-Арал, а также торф низинный, сфагновый, неразложившийся. Кроме того, исследовались гели кремневой кислоты, крахмал картофельный и агар-агар, так как даже для этих — классических в коллоидной химии объектов — почти совершенно отсутствовали данные, характеризующие процесс отжимания из них влаги.

Для естественных пород исследование зависимости влажности от давления было проведено на примере образцов одной из скважин района Кавказских минеральных вод. Такое исследование имело некоторые особенности в методическом отношении и потребовало сопоставления предлагаемого экспериментального подхода к изучению процесса уплотнения пород с существующими в данной области представлениями. Ввиду специфичности этих вопросов они будут рассмотрены отдельно.

Методика исследований. Образцы для исследования предварительно увлажнялись до консистенции густой пасты и выдерживались в течение нескольких дней в закрытом сосуде. Для получения каждой точки на компрессионной кривой проводился отдельный опыт, по окончании которого определялась остаточная влажность в отжатом образце высушиванием в вакуумном микроэксикаторе при температуре 60°C. Отжимание производилось большей частью в приборах, специально предназначенных для исследования компрессионной зависимости, причем тип и габариты прибора избирались соответственно максимальному давлению, достигавшемуся в данном опыте. При отжимании соблюдались те же требования, какие предъявлялись к методике выделения растворов с целью их анализа. Однако поскольку достижение равновесного состояния здесь было более необходимым, высота слоя отжимаемого образца бралась небольшой. Давление постепенно доводилось до заданной величины сначала на рычажном прессе, а затем (если были необходимы большие давления) на гидравлическом. Заданное давление поддерживалось до тех пор, пока не прекращалось выделение раствора, что контролировалось в течение нескольких дней. Если непосредственное наблюдение за выделением раствора было невозможно (при малой конечной влажности), то необходимое для достижения равновесия время устанавливалось контрольными опытами. Для объектов, обладающих при больших степенях уплотнения особенно плохой водопроницаемостью (например, для аскангеля), требовалось до двух месяцев.

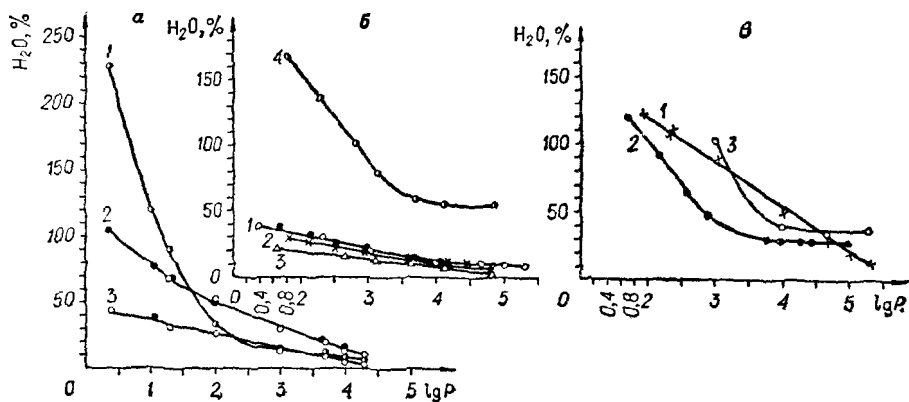


Рис. 15. Зависимость влажности от давления отпрессовывания.

а: 1 — аскагель; 2 — бентонит огландинский; 3 — каолин. б: 1 — чернозем; 2 — солонец; 3 — серозем; 4 — торф. в: 1 — силикагель; 2 — крахмал; 3 — агар-агар.

В опыте с торфом, который имел большую начальную влажность и быстро достигал равновесного состояния, вся компрессионная кривая снималась при последовательном отжимании одного и того же образца в обычном приборе большой емкости. Давление увеличивалось по ступеням, и при каждом заданном давлении выделявшийся раствор собирался и взвешивался. Кроме того, определялась остаточная влажность образца и с учетом ее вводилась поправка на количество раствора, задержанного во вредном пространстве прибора.

Результаты исследований. Полученные нами экспериментальные данные представлены на рис. 15 в виде зависимости равновесной (остаточной) влажности от логарифма давления, выраженного в килограммах на квадратный сантиметр. Этими данными выявляются два основных типа указанной зависимости.

Первый характерен для геля кремневой кислоты (силикагеля), бентонита, каолина и почв. Здесь наблюдается линейная или очень близкая к линейной (для бентонита) зависимость между влажностью и логарифмом давления, которая в общем виде выражается уравнением

$$\lg P = A + Bu,$$

где P — давление; u — влажность в расчете на сухое вещество, %; A и B — постоянные для данного объекта.

Для другой группы объектов (торф, крахмал, агар-агар) линейной зависимости между влажностью и логарифмом давления не наблюдается. Влажность вначале довольно быстро падает, а затем, при достижении давления около 2000 кг/см^2 , практически перестает уменьшаться. Таким образом, для этих объектов ясно выявляется существование неотжимаемой части раствора. Остаточная влажность для крахмала составляет 30,3%, причем эта величина очень близка к количеству связанной воды, определенному для крахмала из теплот набухания и равному 31% (Липатов, Липатова, 1940). Неотжимаемая влага для сфагнового торфа составляет 54% и для агар-агара — около 30% (сходный характер процесса отжимания растворов наблюдался М. З. Лопатко и др., 1968, для сапропелей).

Промежуточное положение занимает аскагель, являющийся, по-видимому, одним из наиболее гидрофильных неорганических гелей.

Глины различного минерального состава обладают очень различной водоудерживающей способностью. Однако их нельзя сопоставлять на основании определений влажности, остающейся при каком-либо одном давлении. Кривые отжимания для аскангеля и бентонита пересекаются, и соотношения их гидрофильностей в разных областях оказываются различными.

Остаточная влажность при максимальном давлении 20000 кг/см^2 составляет для бентонита 9,67%, аскангеля 5,12 и каолина 2,4 в расчете на сухое вещество.

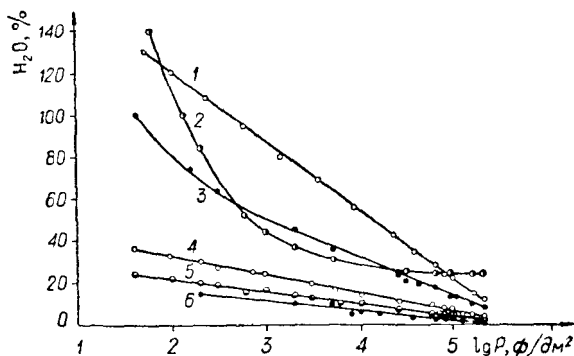


Рис. 16. Соотношение между влажностью и давлением по данным Чилингара и Найта.

1 — кремневая кислота; 2 — гумми трагакант; 3 — монтмориillonитовая глина; 4 — иллит; 5 — каолинит; 6 — дикит

Очень хорошо соблюдается линейная зависимость между влажностью и логарифмом давления для силикагеля. Этот результат находится в противоречии с данными Б. Н. Брунса и Е. А. Костиной (1935), которые нашли, что после достижения некоторого давления (1000—2000 атм) содержание воды в силикагеле перестает уменьшаться. По-видимому, в этих опытах давление не поддерживалось достаточно долго для того, чтобы было достигнуто равновесное состояние.

Наши данные интересно сопоставить с независимо полученными результатами упомянутых выше исследований Чилингара, Найта, Рике и Робертсона (Chilingar, Knight, 1960; Chilingar, Rieke, Robertson, 1963). Ими применялись два устройства для отжимания растворов: одно при максимальном давлении 200000 фунтов на квадратный дюйм (14060 кг/см^2), другое — с конической рабочей камерой и двухслойной механической поддержкой — при давлениях до 386000 фунтов на квадратный дюйм (27136 кг/см^2)*. В большей же части опытов предельное давление составляло 200000 фунтов.

Были исследованы, как и в наших опытах, различные глинистые минералы: каолинит, иллит, монтмориillonит (бентонит), дикит и, кроме того, гель кремневой кислоты и природный органический коллоид — трагакантовая камедь.

Результаты, изображенные так же, как это было принято нами — в виде зависимости влажности от логарифма давления (здесь в фунтах на квадратный дюйм), — представлены на рис. 16. Характер наблюдаемых зависимостей весьма точно совпадает с ранее описанным нами для аналогичных объектов. Для кремневой кислоты, каолинита, иллита и дикита зависимость является строго линейной, для бентонита кривая имеет прямолинейный участок, и для камеди обнаруживается горизонтальный участок кривой, который свидетельствует о наличии неотжимаемой влаги.

В опытах Энгельгардта и Гайда (Engelhardt, Gaida, 1963), исследовав-

* В одном из опытов (Rieke, Chilingar, Robertson, 1964) было применено давление 500000 фунтов на квадратный дюйм (35150 кг/см^2), однако равновесного состояния при этом достигнуто не было.

ших компрессию монтмориллонитовой и двух каолиновых глин, представляет интерес характер влияния электролитов на ход процесса уплотнения. Выяснилось, что скорость уплотнения значительно возрастает с увеличением концентрации солей, тогда как конечная (равновесная) пористость от концентрации существенно не зависит, если прилагаемое давление находится в пределах от 30 до 3200 атм. Важное обстоятельство, на которое также указывают упомянутые авторы, заключается в том, что в условиях их опытов уплотнение глин являлось необратимым процессом вследствие необратимого характера разрушения агрегатов глинистых частиц, образующих пористую структуру.

Обсуждение результатов. Следует прежде всего отметить, что характер найденных зависимостей, и в частности существование неотжимаемой воды в некоторых из изученных нами объектов, свидетельствует об основной роли в этих системах механических свойств воды, а не прочности твердой фазы, которой придавалось большое значение в теории динамики грунтовой массы (Герсеванов, 1937). Действительно, неотжимаемая влага обнаруживается в тех объектах (крахмал, торф, агар-агар), для которых невозможно представить существование механически прочного скелета. Кроме того, ход кривых отжимания воды из других объектов показывает, что практически вся вода может быть из них отжата. По-видимому, при сжимании перегруппировка и уплотнение частиц высокодисперсной твердой фазы в этих гелях происходит относительно свободно, а структурные элементы, имеющие, как предполагают, для бентонитовых глин строение карточного домика (Weiss, Fahn, Hofman, 1952), легко разрушаются.

Если экстраполировать кривые отжимания для глин и силикагеля, то полное отжатие соответствовало бы давлениям порядка 30000—50000 кг/см². Такими же величинами оцениваются силы связи в подобных дисперсных системах, определяемые косвенными, в частности термическими, методами.

Естественно, что результаты описанных выше опытов с пластичными гелями, свидетельствующие об исключительной роли механических свойств воды в процессе отжимания, нельзя распространять на все природные объекты, в частности, на некоторые горные породы, такие, например, как песчаники. Механическая прочность этих осадочных пород относительно невелика: сопротивление раздавливанию не превышает 100 кг/см² и при отжимании оказывается далеко превзойденным. Тем не менее механические свойства твердой фазы здесь уже играют некоторую роль вследствие того, что наиболее плотной упаковке частиц препятствует трение как между частицами, так и о стенки цилиндра. По этой причине опыты по исследованию зависимости влажности от давления для естественных пород проводились в условиях, когда трение проявлялось в наименьшей степени*. При этом принимались во внимание теоретические расчеты потерь давления за счет трения, сделанные П. П. Баландиным (1938).

Необходимо сопоставить полученные нами данные, характеризующие зависимость между влажностью и давлением отпрессовывания, с существующими общими представлениями относительно состояния влаги в дисперсных системах. Так как рассмотрению водно-физических свойств почв и грунтов посвящено большое число экспериментальных работ, обзоров и монографий (Долгов, 1948; Роде, 1952; Приклонский, 1955; Лоу, 1966), мы не останавливаемся здесь на обсуждении вопросов, не связанных непосредственно с нашими опытными данными.

Как уже упоминалось, неоднократно делались предложения характеризовать водные свойства почв и грунтов по их влажности, остающейся после приложения некоторой внешней силы. Такие методы были наиболее

* Некоторые из этих опытов будут описаны ниже.

полно разработаны А. Ф. Лебедевым (1936), пришедшим к выводу, что «пленочная вода» — это особая категория почвенной влаги, которая не может быть удалена из почвы внешним силовым полем. При этом Лебедев (1936, стр. 113) предполагал, что «между свободной и несвободной (пленочной) водой нет практически уловимой переходной зоны». На этом представлении о «пленочной воде» основаны предложенные Лебедевым методы определения максимальной молекулярной влагоемкости. Таким образом, в эту величину вкладывается определенное физическое содержание в отличие, например, от эквивалента влажности, которому приписывается условное значение.

Такое представление о «пленочной воде» неоднократно подвергалось критике, однако им часто продолжают пользоваться в грунтоведении и гидрогеологии.

Один из предложенных Лебедевым методов определения максимальной молекулярной влагоемкости основан на определении влажности, остающейся в почве после центрифугирования при ускорении силы тяжести в 18000 *g*. Центрифугирование при большом ускорении (до 70000 *g*), по данным Лебедева, не уменьшает содержания воды в почве, т. е. не затрагивает «пленочной воды». Однако (Olmstead, 1937; Долгов, 1948) повышение центробежной силы приводит к дальнейшему уменьшению влажности.

Таким образом, определение максимальной молекулярной влагоемкости методом центрифугирования по Лебедеву приводит к весьма условной величине, не отвечающей заложенному в нее физическому содержанию. В этом отношении она не имеет преимущества перед ранее предложенными Бриггсом и Макланом (Briggs, McLane, 1907) методами определения так называемого эквивалента влажности, который находили путем центрифугирования при 3000, а позже при 1000 *g*.

Необходимо отметить, что метод центрифугирования мало пригоден для точного исследования зависимости влажности от приложенной силы вследствие того, что центрифугирование в течение короткого времени (1 — 2 мин, как рекомендовал Лебедев) не приводит к равновесному состоянию, а при центрифугировании в течение достаточного времени (многих часов) трудно избежать испарения воды. Кроме того, применение центробежной силы не дает возможности создать такое силовое поле, какое достижимо при отпрессовывании. Так, центрифугирование при центробежной силе, соответствующей 19900 *g*, равноценно давлению всего в 100 *кг/см²*.

Другой метод определения максимальной молекулярной влагоемкости, предложенный Лебедевым, заключается в отжимании влажной почвы между листами фильтровальной бумаги и определении остаточной влажности, которую он также считал соответствующей пленочной, полагая, что «величина давления, развиваемого прессом, не имеет какого-либо специфического значения» и что тут происходит не отжимание воды из почвы, а передвижение ее под действием капиллярных сил фильтровальной бумаги.

Лебедев считал, что давление должно обеспечить «... возможно более полный контакт между почвой и фильтровальной бумагой, и только. Процесс отнятия лишней воды из почвы бумагой совершается далее не путем выжимания этой воды, а благодаря действию капиллярных и молекулярных сил между почвой и фильтровальной бумагой» (1936, стр. 115).

Некоторые коррективы в этот метод определения максимальной молекулярной влагоемкости были внесены Н. А. Димо и Е. Н. Гольдбаумом (1936), которые показали, что «давление также оказывает влияние...» на остающуюся влажность, но вместе с тем высказали предположение, что давление выше примененного ими (177 *кг/см²*) «... не отразится на величине молекулярной влагоемкости...», т. е. фактически приняли концепцию Лебедева. Близкой точки зрения придерживался также и Ф. Е. Колясев (1941), который хотел и нашел, что давление оказывает влияние на остающуюся влаж-

ность, но полагал, что оно играет роль только в отношении качества контакта между почвой и фильтровальной бумагой.

Более определенно влияние давления на отжимание воды из грунтов в пористую среду было показано С. С. Поляковым и Е. М. Сергеевым (1951).

Если бы представления Лебедева о существовании особой категории почвенной влаги, не удаляемой внешним силовым полем, отвечали действительности, то при отпрессовывании можно было бы удалить только влагу, избыточную над максимальной молекулярной влагоемкостью. Однако, как показали наши опыты, для гидрофильных коллоидов, в которых обнаруживается неотжимаемая влага, горизонтальный участок кривой лежит в области давлений, значительно превосходящих те, которым ориентировочно соответствует величина максимальной молекулярной влагоемкости, и эта влага не отвечает модели, предложенной Лебедевым для пленочной влаги, изображаемой в виде слоя воды вокруг твердой частицы. Скорее всего, это влага, тесно связанная с высокомолекулярными коллоидами вследствие их набухания или еще более тесного взаимодействия.

Что же касается неорганических гелей: силикагеля, глин, а также почв, то для них не только отсутствует неотжимаемая влага, но и не обнаруживается никаких особых точек, которые могли бы соответствовать максимальной молекулярной влагоемкости.

Таким образом, максимальная молекулярная влагоемкость не является пределом, ниже которого влажность не может быть удалена под действием внешней силы. Значительная часть этой влаги может быть выделена отпрессовыванием, причем до величины ниже максимальной гигроскопичности. Некоторые данные, подтверждающие это (Крюков, 1946), приведены в табл. 3.

А. А. Роде (1952, стр. 121), оценивая взгляды Лебедева (на основании, в частности, и наших работ), указывает, что «все приведенные данные говорят против того, что в величине сил, удерживающих пленочную (или связанную) влагу, имеются сколько-нибудь резко выраженные скачки при переходе от одной величины ее содержания к другой. Можно утверждать, что эти силы возрастают по мере уменьшения влажности почвы — и только».

В связи с выяснением характера зависимости между влажностью и давлением отпрессовывания следует рассмотреть опыты Фальконера и Маттсона (Falconer, Mattson, 1933), определявших остаточное содержание воды при отсасывании на воронке гелей бентонита. Интервал применявшихся давлений был очень узок (0,92 — 0,07 атм), и найденные закономерности трудно распространить на значительно более широкую область давлений. Тем не менее мы считаем необходимым обратить внимание на два обстоятельства.

Первое относится к математическому выражению найденной зависимости. Маттсон из своих экспериментальных данных вывел эмпирическое уравнение, связывающее давление p и объем удерживаемой воды v :

$$\lg P = -3 \lg v + C,$$

Таблица 3

Остаточная влажность после отжатия и величина гигроскопической влажности при различной относительной влажности воздуха

Объект	Остаточная влажность под давлением см 6850 кг/см ²	Гигроскопическая влажность при относительной упругости пара	
		0,94	0,75
Чернозем	7,82	13,98	9,38
Солонец	6,60	14,08	9,65
Серозем	2,98	2,86	1,59
Культурно-поливная почва	3,04	39,56	10,97
Каолин	2,25	4,38	3,06

представляющее собой логарифмическую анаморфозу уравнения гиперболы

$$v \sqrt[n]{P} = C.$$

(Г. В. Куколев и Я. М. Сыркин для своих данных предлагают аналогичное уравнение общего вида

$$K = v \sqrt[n]{P},$$

причем численное значение n для одной глины равно 4, для другой — 5).

Однако данные Маттсона лучше укладываются в логарифмическую зависимость приведенного вида, тогда как уравнение Маттсона нашим опытным данным не удовлетворяет.

Второе обстоятельство относится к толкованию Маттсоном природы сил, удерживающих воду в геле бентонита. Маттсон допускает, что эти силы имеют осмотический механизм, и вместе с тем приводит следующее возможное возражение: «если указанная зависимость сохраняется до умеренно высокого давления, то последнее скоро окажется уже слишком высоким, чтобы иметь право считаться осмотическим». Маттсон не имел данных для высоких давлений, но, как мы видели, найденная нами логарифмическая зависимость сохраняется в ряде случаев (силикагель, бентонит и др.) даже в области сверхвысоких давлений, которые, безусловно, нельзя интерпретировать как осмотические.

В последнее время для характеристики состояния воды в почвах пользуются предложенной Скофилдом (Schofield, 1935) величиной капиллярного потенциала, обозначаемой pF (величина pF выражается в *см вод. ст.*, поэтому $pF = 1g P + 3$, если величина P дана в $кг/см^2$).

Для экспериментального определения зависимости между величиной pF и влажностью почвы Скофилд предлагал несколько методов. В области до $pF = 3$ (до $1 кг/см^2$) Скофилд пользовался отсасыванием на воронке Бюхнера. «Более высокие давления, пишет Скофилд, могут быть, вероятно, получены с помощью давления воздуха, но, так как прямые наблюдения этого рода отсутствуют, исследования велись другим путем». Скофилд использует главным образом методы измерения точки замерзания и равновесной упругости пара.

Трудно ожидать, чтобы эти косвенные методы определения величин pF дали те же результаты, что и прямое применение давления. Уже раньше Боннелем, Вильсоном и Ноттеджем (1937), изучавшими поведение воды в средах с тонкими порами, было показано, что методы определения «недостаточного давления», основанные на применении уравнения Кельвина для давления паров воды в капиллярах, так же как и методы с применением гидростатического давления, дают различные результаты. О том, что формула Кельвина в подобных условиях неверна, известно и из работы Шерешевского (Shereshefsky, 1928).

Обычно недостаточно подчеркивается еще и то обстоятельство, что наибольших расхождений между величинами pF , найденными прямым методом и по упругости пара, следует ожидать при высоких концентрациях солей в растворе, а тем более при наличии растворимых солей в твердой фазе.

Как и можно было ожидать, различные методы определения величин pF , каждый из которых применим в узком диапазоне влажностей, обычно дают несовпадающие результаты. Поэтому предпочтительнее метод, может быть, не лишенный условности, но пригодный для широкой области состояния влаги. В качестве отправной позиции для разработки такого метода может служить предложенная нами характеристика состояния влаги по равновесному давлению отпрессовывания. Этим методом можно получить

данные о подвижности влаги именно в форме растворов, которая иногда резко отличается от подвижности через газовую фазу, т. е. в форме практически чистой воды.

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ОТЖИМАНИЯ РАСТВОРОВ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД В ПРИРОДНОЙ ОБСТАНОВКЕ

Данные о зависимости влажности от давления могут быть использованы для характеристики условий отжимания растворов из пород в природной обстановке. Это отжимание — далеко не всегда современный процесс. Оно могло закончиться на предшествовавших этапах литификации пород, когда действовали большие, чем в настоящее время, нагрузки, создававшиеся смытыми впоследствии слоями пород или силами тектонического происхождения. В связи с этим желательно иметь возможность реконструировать максимальное давление, которое испытывала порода в прошлом, и оценить давление, которому она подвергается теперь. Сопоставление этих двух величин могло бы дать ответ на вопрос, происходит ли отжимание растворов из данных пород в настоящее время.

Первоначально исследования уплотнения осадочных горных пород ограничивались установлением зависимости между пористостью или плотностью пород и глубиной их залегания с целью использования этой зависимости для определения стратиграфического положения свит при тектонических реконструкциях и т. п.

Первые построения такого рода зависимостей были выполнены Хедбергом (Hedberg, 1936) для третичных отложений в Венесуэле и Эйзи (Athy, 1930) для пермских отложений Оклахомы. В дальнейшем Уэллером (Weller, 1959) была предпринята попытка установить более общие закономерности путем построения сводных кривых изменения пористости глинистых пород в зависимости от глубины по данным, полученным для различных районов и различными методами. Так, кривая в области малых степеней уплотнения была построена по результатам компрессионных испытаний морской синей глины, а в области, соответствующей большим глубинам, — по данным упомянутых работ Хедберга и Эйзи. При этом для получения общей кривой отдельные звенья ее пришлось сдвигать произвольно. Аналогичный способ построения типовых кривых был применен также Н. Б. Васоевичем (1960) для третичных отложений Северного Кавказа.

Однако возможность использования типовых кривых, несмотря на отдельные рекомендации, не находит подтверждения в фактических данных. Так, В. Энгельгардт (1964) показал, что для исследованных им формаций — третичных глин долины р. По (Италия) и нижнеюрских глин северо-западной Германии — зависимости пористости от логарифма глубины залегания, представляющие собой прямые линии, значительно отличаются по наклону и не совпадают с аналогичной линией, построенной Хедбергом. Такой же вывод следует и из недавней обзорной работы Мида (Meade, 1966). В приведенных им графиках сведены литературные данные по зависимости пористости от глубины погружения для различных осадков и пород, как современных, так и древних, которые не укладываются в одну общую кривую.

Методы построения и интерпретации типовых кривых уплотнения пород были подвергнуты критике Ю. В. Мухиным (1965) и И. Н. Нестеровым, (1965), указавшими на невозможность объединения данных, полученных для разнородных глинистых осадков. Ими были предложены более строгие способы использования соотношений между пористостью глинистых пород и глубиной их погружения, которые должны устанавливаться для определенных пород и условий их залегания. При этом И. Н. Нестеров ограничивает пре-

дела применимости найденных им зависимостей районом Западно-Сибирской низменности, обращая внимание на то, что пористость глинистых пород при прочих равных условиях зависит от состава породообразующих минералов, который в свою очередь меняется с глубиной.

И. Н. Нестеров в расчетах использует только натурные данные относительно естественной пористости пород и их положения в геологическом разрезе. В комплекс методов по изучению процессов уплотнения глинистых пород, предлагаемых Ю. В. Мухиным, входят лабораторные методы исследования зависимости пористости от давления, но им отводится незначительная роль и, если они применяются, то только в виде компрессионных испытаний при малых нагрузках.

Из вышеизложенного следует, что изучение условий отжимания влаги из пород в природной обстановке на основании одних только геологических данных не дает удовлетворительных результатов.

Существует определенный разрыв между точными данными, характеризующими уплотнение мономинеральных глин и других модельных объектов как функцию давления в условиях лабораторных опытов, и приближенными данными относительно пористости различных пород обычно сложного состава как функции глубины их погружения.

Трудность заключается, прежде всего, в установлении количественной связи между глубиной погружения пород и эффективным давлением. Если современная гравитационная нагрузка еще может быть приближенно вычислена из глубины залегания пород (по не вполне достоверной аналогии с гидростатическим давлением), то восстановление предшествовавших нагрузок является более сложной задачей.

Дополнительные возможности создает распространение лабораторных методов исследования зависимости между давлением отпрессовывания и остаточной влажностью на естественные осадочные породы, представляющие не только типичные в минералого-петрографическом отношении разности, но и конкретные образцы из изучаемых геологических разрезов.

В простейшем случае экспериментально определенное давление, соответствующее естественной влажности породы, может быть принято равным наибольшему давлению, которому подвергалась порода на протяжении всей истории.

При этом имеется в виду, что процесс отжатия воды из пород является практически необратимым, т. е. достигнутая при уплотнении минимальная влажность не меняется на этапах уменьшения нагрузки на породу (Engelhardt, Gaida, 1963, стр. 927).

Необходимость получения прямых экспериментальных данных для индивидуальных образцов пород в достаточно широком интервале давлений диктуется тем обстоятельством, что линейный характер зависимости между влажностью (или пористостью) и логарифмом давления, на допущении которого строит многие свои выводы Ю. В. Мухин (1965), широко пользуясь методом экстраполяции, не всегда сохраняется. В действительности указанная зависимость может отклоняться от линейной и экстраполяция правомерна лишь в ограниченных пределах с учетом реального вида компрессионной зависимости.

Условия проведения лабораторных исследований зависимости влажности от давления могут обеспечить достижение состояния, близкого к равновесному. Однако трудно сказать, в какой степени в природной обстановке при отжимании растворов из пород достигается предельное состояние влажности, отвечающее определенному давлению. Кроме того, в процессе диагеза вода может не только отжиматься из пород, но и переходить в неотжимаемое состояние, вступая в химические реакции или связываясь более прочно силами коллоидного характера. Это фактически равноценно «усы-

ханию» породы. Непосредственный эффект усыхания также может сказываться не только в близких к поверхности слоях пород, но при известных условиях и в глубинных. Поэтому отождествление давления, найденного путем исследования компрессионной зависимости с максимальным давлением, испытанным породой, не всегда может иметь достаточное основание*.

Тем не менее характеристика пород путем определения для них зависимости между влажностью и давлением в границах этих величин в природных условиях имеет реальное значение. Для осадочных пород найденное таким образом равновесное давление, отвечающее естественной влажности породы, имеет, по существу, совершенно такой же физический смысл, как и для почв имеет потенциал почвенной влаги, характеризуемый величиной p_f . Величину потенциала горной влаги также удобно выражать в логарифмической форме в виде логарифма давления (измеряемого в кг/см^2)

$$\lg P = pP.$$

Величина равновесного давления, соответствующая естественной влажности, могла бы быть измерена по минимальному давлению, при котором начинается отжимание влаги из породы. Однако практически этот способ неприменим, и его невозможно сочетать с процессом выделения горных растворов для анализа. Поэтому необходимы специальные опыты для определения в достаточно широком интервале зависимости влажности от давления и нахождения путем экстраполяции (или интерполяции) давления, отвечающего естественной влажности.

Серия таких опытов была проведена с породами третичных и меловых отложений района Кавказских минеральных вод. Образцы отбирались из скважины № 53 в районе горы Верблюд**.

Отжимание влаги из пород производилось в приборах (см. рис. 6), представляющих собой набор цилиндров для отпрессовывания. В этих опытах, длившихся продолжительное время, можно было производить одновременное отжимание нескольких образцов на одном прессе.

Для отжимания брались образцы пород с естественной влажностью или искусственно увлажненные весом около 5 г. Необходимая продолжительность отжимания устанавливалась контрольными опытами и составляла не менее 15 суток. Естественная влажность образцов и влажность после отжимания определялись высушиванием под вакуумом при температуре 60°C .

Полученные результаты представлены на рис. 17—19 и сведены в табл. 4.

Эти данные, несмотря на их рекогносцировочный характер, иллюстрируют не только принцип метода, но и дают определенную характеристику условий отжимания растворов из пород в конкретной обстановке изучавшегося нами района.

Из них с совершенной определенностью следует, что современные нагрузки на породы, приближенно вычисленные из глубины их залегания, во много раз меньше давлений, найденных экспериментально и соответствующих равновесным условиям отжимания влаги из пород. При этом относительное различие этих величин тем больше, чем меньше глубина залегания пород. Таким образом, в современных условиях отжимания растворов из данных пород не происходит, и можно говорить только о проявлении отдаленных последствий закончившихся процессов уплотнения пород, отразившихся в количестве и составе оставшихся горных растворов.

Представленные данные следует рассматривать как пример, напоминаю-

* Естественно, что эти оговорки могут быть отнесены к любым методам реконструкции условий уплотнения пород.

** Геологический разрез по этой скважине дан в следующей главе при описании результатов исследования горных растворов (см. рис. 57).

Таблица 4

Условия отжимания растворов из пород (скважина № 53, район Каказских минеральных вод)

Порода	Стратиграфический горизонт	Глубина, м	Влажность, % на сухое вещество	Равновесное давление, отвечающее естественной влажности, P , кг/см ²	Давление, вычисленное из глубины залегания породы, P , кг/см ²	P/P_1
Мергель	Pg_2^{kir}	16,2	5,6	700	3,05	233
«	Pg_2^I	43,5	9,0	530	10,7	50
«	Pg_2^I	223	5,0	580	55,7	11
Аргиллит	$Pg_3^{arg.}$	288	4,18	600	71,0	8,4
«	$Pg_3^{arg.}$	431	5,7	450	108	4,1
Известняк	Cr_2	886	3,0	1100	220	4,9

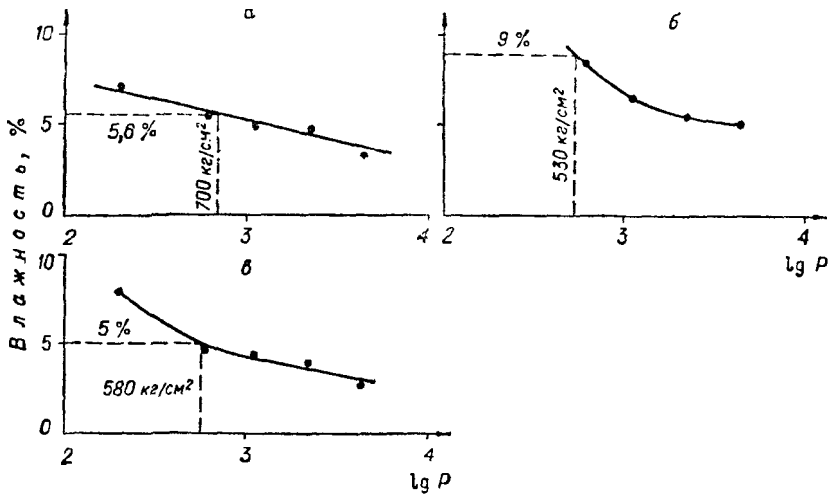


Рис. 17. Мергель (глубина 16,2 м (а); 43,5 м (б); 223 м (в)).

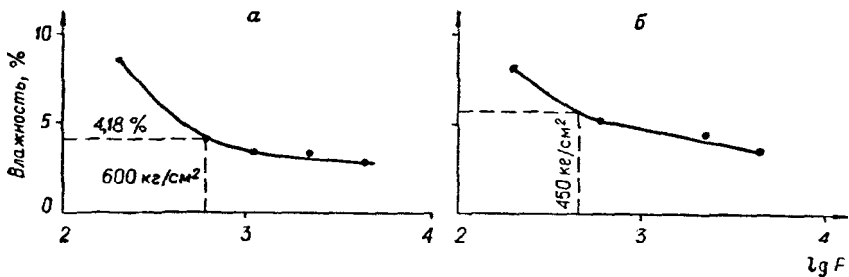


Рис. 18. Аргиллит (глубина 228 м (а); 431 м (б)).

ний о необходимости значительно ограничивать роль отжимания растворов из осадочных горных пород как современного процесса, участвующего в балансе подвижных подземных вод.

Следует особенно отметить отсутствие какой-либо определенной связи между экспериментально установленными величинами естественной влажности, а также соответствующими величинами равновесного давления, с одной стороны, и глубиной залегания пород—с другой. Во всяком случае, для данного разреза условия отжимания растворов из горных пород не могут быть охарактеризованы какой-либо типовой кривой (по Уэллеру и Н. Б. Вассоевичу) или же историко-геологической кривой сжатия (по Ю. В. Мухину). Здесь очевидной является необходимость индивидуальной оценки условий уплотнения пород, разнящихся по минералого-петрографическому составу и водно-физическим свойствам. Вместе с тем указанное отсутствие простых соотношений может быть обусловлено влиянием различных факторов, как затрудняющих отжатие горных растворов до равновесного состояния (вследствие плохой водопроницаемости пород), так и вызывающих дополнительную потерю влаги (в результате испарения или связывания).

Приведенный пример относится к заведомо сложному геологическому объекту. Естественно, что для однородных формаций могли бы быть найдены более простые соотношения.

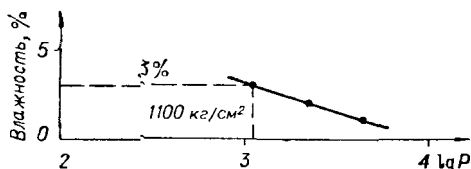


Рис. 19. Известняк (глубина 886 м).

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРОВ ПРИ ОТЖИМАНИИ ИЗ ГЕЛЕЙ

Наиболее важные методические и принципиальные вопросы возникают при изучении химического состава горных, почвенных и иловых растворов. Поскольку определение состава растворов непосредственно в породах, почвах и илах, как правило, невозможно, приходится ориентироваться главным образом на исследование выделенных растворов. При этом необходимо выяснить, в какой степени состав выделенных растворов соответствует составу растворов, находящихся в естественном состоянии в почвах, илах и горных породах. Этот вопрос непосредственно связан с установлением причин возможных изменений состава последовательно выделяемых фракций раствора, их отношения к естественной неоднородности почвенных, иловых и горных растворов.

При исследовании почвенных растворов часто имелась в виду возможность различия состава выделенного раствора и раствора, находящегося в почве. В частности, Гедройц (1932) указывал, что неоднородность жидкой фазы почвы — причина возможного несоответствия состава выделенной части раствора среднему составу всего почвенного раствора. Однако обычно усматривались не принципиальные причины различий, зависящие от особенностей состояния почвенных растворов, а предполагаемые недостатки того или другого метода, имеющие в большей степени технический характер. Так, например, отмечалось, что при использовании метода вытеснения почвенного раствора спиртом возможно подмешивание спирта к раствору и растворение спиртом органических веществ (Шмук, 1921—1923; Дояренко, 1924). Метод отжимания почвенных растворов встречал возражения из-за возможного изменения составных частей почвы под влиянием высокого давления (Northup, 1918). Такого рода затруднения обычно не имеют практического

значения, так как могут быть преодолены правильным выбором метода выделения растворов и условий его применения. Соответствующие частные методические вопросы рассматриваются нами при описании условий применения отдельных методов выделения растворов. Здесь же необходимо остановиться на значении явлений, имеющих общий характер и обусловленных особенностями состояния растворов в таких дисперсных системах, какими являются почвы, илы и осадочные горные породы.

Выяснение поставленных вопросов затрудняется недостатком экспериментальных исследований физико-химических явлений, связанных с отжиманием растворов из гелей. Поэтому наша задача заключалась, прежде всего, в разработке методики исследования и в предварительном изучении основных явлений на моделях природных объектов: главным образом на специально обработанных глинах и на искусственных ионообменных материалах.

Особый интерес представляет выяснение изменений состава растворов при их отжимании из илов и пород для познания соответствующих природных процессов, играющих весьма важную роль в жизни подземных вод. При этом основное значение имеет установление возможности сохранения в породах первичных вод, а также изучение процесса отжимания растворов как фактора метаморфизации их состава.

Уже первые опыты по отжиманию растворов из осадочных горных пород, проведенные нами совместно с А. Н. Бунеевым и Е. В. Ренгартен (Бунсев, Крюков, Ренгартен, 1947), показали, что минерализация последовательно выделяемых фракций раствора уменьшается. Эти наблюдения относились к образцу юрской глины (J_2^{ext}) с естественной влажностью 31% и средней минерализацией раствора около $30 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. Минерализация последних фракций раствора, отжатых при давлении, достигавшем 6000 кг/см^2 , оказалась в 5 раз меньшей, чем первых.

В дальнейшем состав последовательных фракций при выделении растворов изучался нами на разнообразных естественных породах как методический вопрос при проведении региональных исследований горных растворов в районе строительства Волжской им. XII съезда КПСС ГЭС (Цыба, Крюков, 1959), а также в районе Кавказских минеральных вод. При этом было установлено, что в ряде случаев, в частности, для песчано-алевритовых пород района Волгограда, выделяемый при умеренных давлениях раствор является однородным по составу, в других же случаях его состав меняется незначительно. Таким образом, для естественных пород изменение состава растворов при отжимании не всегда обнаруживается, и в этих условиях интерпретация результатов анализа основной, наиболее подвижной части раствора не представляет затруднений.

Однако ввиду разнообразия грунтов и пород, а также условий отжиманий из них растворов необходимы данные, имеющие более общее значение и позволяющие выяснить основные закономерности, связанные с выделением растворов. Для этой цели исследования должны были выполняться не только на природных объектах, но и на их моделях, где сами процессы проявлялись бы более отчетливо, чем облегчалось бы установление их природы.

Основные опыты проводились на глинах различного минералогического состава — бентоните Огланлинского месторождения (Туркмения), аскангеле (Грузия) и каолине глуховецком. Эти глины исследовались как при естественном содержании солей, так и после очистки электродиализом и искусственного добавления электролитов. Кроме того, ряд опытов был поставлен с другими гелями: с катионитами КУ-2 и СБС-Р, анионитом ЭДЭ-10, крахмалом, окисью алюминия и силикагелем.

Нами здесь описываются результаты экспериментов, устанавливающие основные факты изменения состава растворов при отжимании из гелей. По-

мимо этого, ставились специальные опыты с целью объяснения природы явлений, связанных с выделением растворов из интересующих нас систем.

Подготовка объектов. При исследовании распределения электролитов и процессе отжимания растворов из гелей в некоторых опытах производился расчет баланса солей. Такие опыты было удобно проводить при искусственном добавлении солей к объектам, первоначально не содержащим электролитов. В то же время природные глины часто содержат довольно

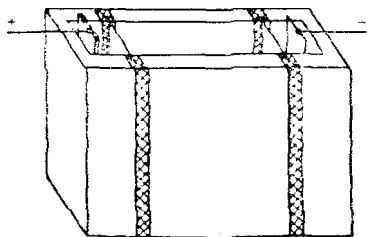


Рис. 20. Схема электродиализатора.

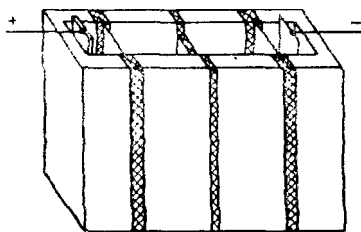


Рис. 21. Схема прибора для электродекантации.

большое количество растворимых солей, которые маскируют картину. Для удаления избытка солей, а также для подготовки объектов с определенным составом поглощенных оснований, которые применялись в других наших опытах по исследованию природы наблюдаемых явлений, глины предварительно подвергались электродиализу.

Электродиализ проводился в камерах емкостью около 3 л (рис. 20).

Содержимое средней камеры перемешивалось электрической мешалкой. Обычно на ночь электродиализаторы оставались под током без перемешивания. Когда большая часть электролита была удалена, в спокойном состоянии происходил электрофорез, и глина собиралась у анодной мембраны. Прозрачная жидкость декантировалась и заменялась дистиллированной водой, после чего электродиализ продолжался с перемешиванием.

Такой процесс электродекантации, осуществляемый в камере для электродиализа, описан Паули (Pauli, 1935). Штамберггер (Stamberger, 1946) использовал для концентрирования коллоидов специальный непрерывно действующий аппарат, основанный на том же принципе.

Мы применили принцип электродекантации в сочетании с электрофоретическим обогащением для выделения из глин тонкодисперсной фракции после окончания электродиализа. Для этого служила камера, такая же, как и при электродиализе, но имеющая в средней части перегородку, не доходящую до верха на 3 см (рис. 21). Подвергающаяся электрофорезу суспензия помещалась в отделение, примыкавшее к катодной камере до уровня перегородки. В другое отделение до того же уровня наливалась дистиллированная вода. После этого над обоими отделениями осторожно наслаивалась вода на 1—2 см. При электрофорезе тонкодисперсная фракция глины «переползала» в отделение, прилегавшее к анодной камере, и собиралась у анодной мембраны в виде плотного слоя. Этой процедурой одновременно достигалось и первоначальное обезвоживание глины. Окончательно она высушивалась в вакуумном термостате при 60° С.

Очищенные электродиализом и электродекантацией глины до высушивания превращались для некоторых опытов в натриевую форму нейтрализацией раствором едкого натра.

Подготовка исследовавшихся нами ионообменных смол — катионитов СБС-Р и КУ-2 — заключалась в переводе их в водородную форму обработкой соляной кислотой с последующей отмывкой, а затем в натриевую форму путем нейтрализации. Анионит ЭДЭ-10 применялся в Cl-форме.

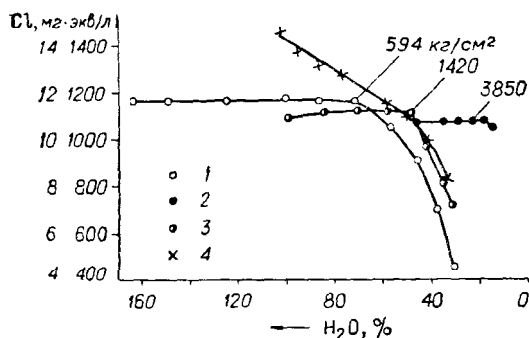


Рис. 22. Изменение концентрации ионов Cl^- при отжимании из аскангеля (1), средняя концентрация NaCl 0,93 н.; из каолина (2)—1,00 н.; из бентонита (3, 4) — соответственно 0,86 и 0,0090 н.

смол, обладающих по сравнению с неорганическими ионообменными материалами глинами, невысокой химической устойчивостью, возможен переход в раствор сульфатных ионов из сульфатокатионитов или ионов хлора из анионитов, находящихся в Cl^- -форме.

Методика исследований. Отжимание растворов производилось в описанных выше приборах, большей частью в цилиндрах из нержавеющей стали, рассчитанных на давления до 5000 кг/см^2 (см. рис. 2). Небольшие давления (до 50 кг/см^2) создавались рычажными прессами, более высокие — гидравлическими. Давление увеличивалось постепенно и на каждой ступени поддерживалось постоянным до момента, когда раствор переставал выделяться. Продолжительность отжимания была различной в зависимости от характера объекта и для бентонитовых глин превышала 2 месяца.

Раствор собирался с предосторожностями против испарения в пробирки с водяными затворами или в пенициллиновые склянки фракциями по 0,5—2 мл. Количество раствора определялось взвешиванием каждой фракции. Устанавливалось также количество загружаемого в прибор образца и его влажность до и после отжимания.

Растворы анализировались по фракциям с помощью описанных нами полумикрометодов (Крюков, 1955).

Результаты исследований. Первая серия опытов (Крюков, Жучкова, Ренгартен, 1962) была проведена на предварительно электродиализированных глинах: бентоните огланлинском, аскангеле и каолине, замешанных до состояния густой пасты с растворами NaCl . Результаты этих опытов представлены на рис. 22. Расчетная средняя концентрация ионов хлора в растворах, содержащихся в пастах, близка к 1 н. Для бентонита, кроме того, приведены данные, полученные при средней концентрации около 0,01 н.

Результаты опытов свидетельствуют для объектов с 1 н. раствором NaCl о постоянстве состава выделяемых фракций в начальной стадии отжимания раствора, а при достижении некоторого давления — о более или менее резком уменьшении концентрации. Влажность и давление, при которых начинается падение концентрации, а также относительное изменение концентрации, существенно отличаются для этих глин в соответствии с различием их гидрофильности. Для аскангеля уменьшение концентрации начинается уже при влажности 70% на сухое вещество и при давлении 594 кг/см^2 , для бентонита — при влажности 50% и давлении 1420 кг/см^2 и для каолина — при влажности около 10% и давлении 3850 кг/см^2 .

Также отличаются для разных глин и относительные концентрации

Следует указать, что даже применение очищенных объектов с определенным составом адсорбированных ионов и добавление известного количества электролитов не позволяют вычислить состав содержащихся в гелях растворов. Особенно это относится к катионному составу, изменяющемуся в результате обменных реакций. Наименьших изменений, обусловленных только неоднородностью состава растворов, вызванной «связыванием» воды, можно ожидать в отношении ионов хлора. Для ионообменных

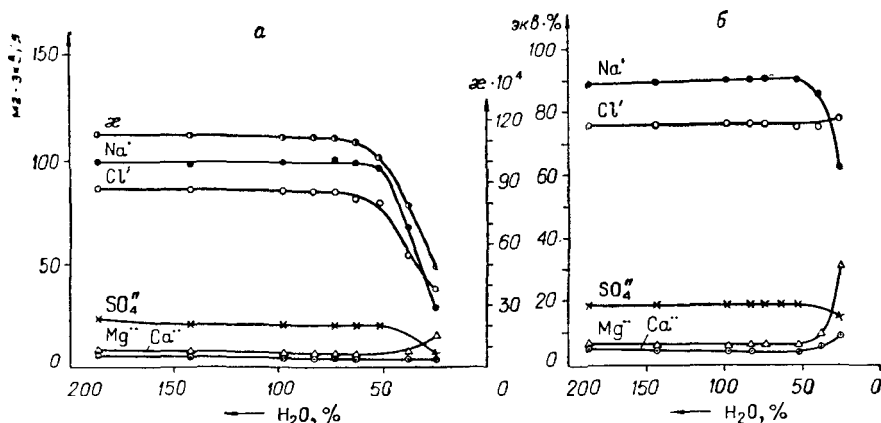


Рис. 23. Бентонит огланлинский, естественный, увлажненный водой.

(а — в мг. экв./л. б — в экв. %).

растворов в начальной стадии выделения, когда состав последовательных фракций сохраняется постоянным. Превышение этих начальных концентраций над средней, вычисленной из содержания воды и соли в растворе, зависит от гидрофильности. Этот эффект не является новым: он лежит в основе предложенных А. В. Думанским (1934, 1937, 1938) методов определения нерастворяющегося объема. Следует, однако, указать, что в данном случае собственно нерастворяющегося объема раствора, не содержащего электролитов и резко ограниченного от остальной части раствора, нашими опытами не обнаруживается.

Изменение концентрации последовательно выделяемых фракций раствора в большой степени зависит, кроме того, от концентрации электролита: чем меньше концентрация, тем раньше она начинает меняться при отпрессовывании раствора, хотя конечное абсолютное уменьшение концентрации гораздо более значительно при высокой исходной концентрации. Для бентонита при средней концентрации хлористого натрия около 0,01 н. выделенный раствор уже с самых первых фракций показывает уменьшение концентрации. Это также соответствует известным представлениям относительно влияния концентрации индикаторного растворенного вещества на связывание воды в подобных системах. Становится очевидным, что определение нерастворяющегося объема по увеличению концентрации анализируемого свободного раствора является условным, особенно в тех случаях, когда выделяемый раствор меняет свою концентрацию.

Более сложные соотношения наблюдаются при отжимании смешанных растворов электролитов, так как здесь проявляются индивидуальные особенности отдельных ионов и, по-видимому, их взаимное влияние. При этом для различных глин поведение отдельных ионов не одинаково.

Для естественного огланлинского бентонита, увлажненного дистиллированной водой до пастообразного состояния, изменение концентрации отдельных ионов в растворе по мере его отжимания представлено на рис. 23, а, на рис. 23, б — изменение относительного содержания ионов (экв. %).

И здесь общая минерализация раствора, которая может быть приближенно оценена по величине электропроводности (κ), сначала сохраняется постоянной, а затем падает. Однако поведение отдельных ионов оказывается неодинаковым. Концентрация ионов Cl^- уменьшается в 2,3 раза, а ионов SO_4^{2-} — в 3,2 раза. Концентрация ионов магния в последних фракциях возрастает. Значительно падает как абсолютное, так и относительное содержание ионов натрия.

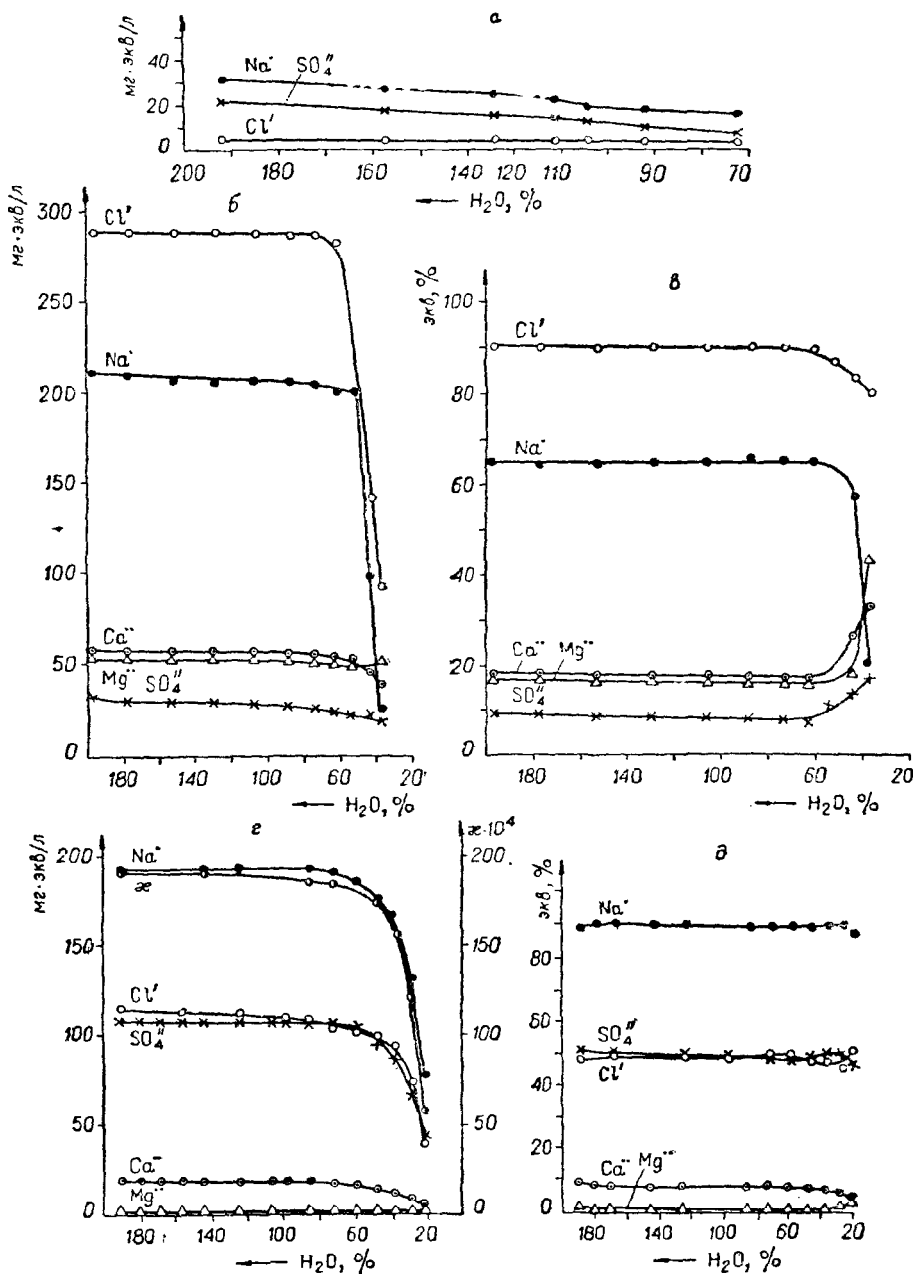


Рис. 24. Аскангель естественный, увлажненный водой (а), раствором хлоридов Na, Ca и Mg (из расчета около 100 $mg \cdot экв./л$) (б); в — экв.%; г — увлажненный раствором $NaCl$ и Na_2SO_4 (из расчета около 100 $mg \cdot экв./л$); д — в экв. %.

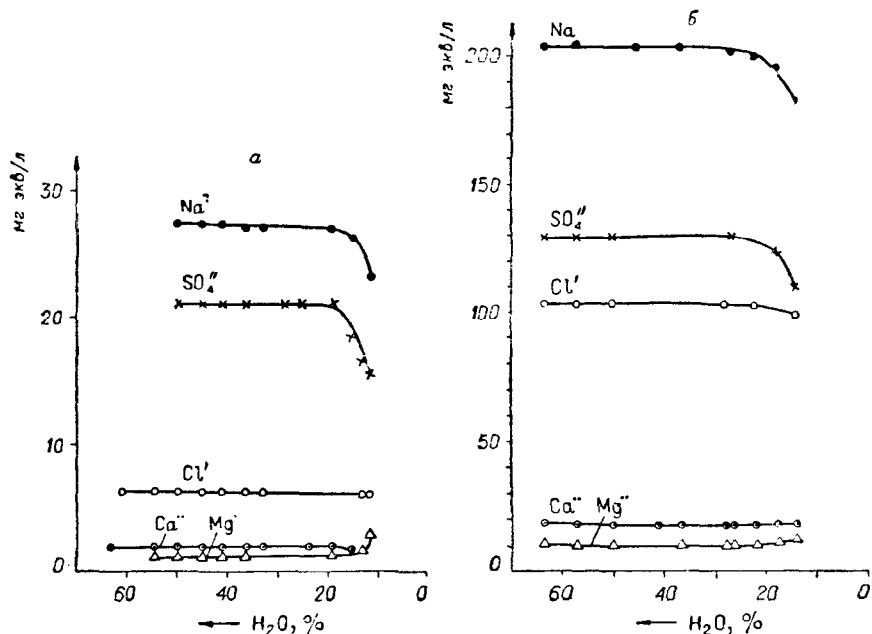


Рис. 25. Каолин, естественный, увлажненный водой (а); раствором $NaCl$ и Na_2SO_4 (б).

Для другой монтмориллонитовой глины — аскангеля — еще более гидрофильной, чем огланлинский бентонит, естественное содержание солей невелико. Изменение концентрации раствора, отжимаемого из глины, увлажненной водой, показанное на рис. 24, незначительно по абсолютной величине.

Особая гидрофильность аскангеля гораздо более резко проявляется в отношении изменения концентрации отжимаемого раствора в опытах с аскангелем, увлажненным смешанными растворами электролитов.

На рис. 24, б, в, представлены данные, полученные для аскангеля, увлажненного смешанным раствором хлоридов натрия, кальция и магния. В результате катионного обмена преобладающими в растворе являются ионы натрия. Наиболее резко уменьшению в последовательных фракциях подвергается концентрация ионов натрия и хлора. Уменьшается также их относительная концентрация. Относительная концентрация ионов кальция, магния и сульфатных ионов в последних фракциях возрастает, причем концентрация ионов магния незначительно возрастает также по абсолютной величине.

Несколько более простая картина наблюдается при выделении раствора из аскангеля, увлажненного смешанным раствором хлорида и сульфата натрия, взятых в равных концентрациях (см. рис. 24, г, д). Здесь при общем падении концентрации раствора относительное содержание ионов хлора и сульфатных ионов, а также ионов кальция и натрия остается почти неизменным. Наибольшее увеличение вновь наблюдается для ионов магния.

В опытах с каолином, увлажненным водой (рис. 25, а), и раствором $NaCl$ и Na_2SO_4 (см. рис. 25, б) изменения концентраций ионов значительно меньше по абсолютной и относительной величине, но они носят качественно такой же характер.

Необходимо подчеркнуть, что во всех опытах наибольшее падение концентрации наблюдается для ионов, начальная концентрация которых ве-

лика по абсолютному значению. Индивидуальные особенности ионов играют, по-видимому, подчиненное значение. Это проявляется, в частности, для ионов хлора и сульфатных ионов. В тех случаях, когда концентрация ионов хлора абсолютно (и относительно) велика, она уменьшается быстрее концентрации сульфатных ионов (см. рис. 24, б, в). При равном содержании хлоридов и сульфатов концентрация их меняется почти одинаково (см. рис. 24, г). Если же преобладают сульфаты, то их концентрация падает в большей степени, чем хлоридов (см. рис. 25).

Общим во всех описанных случаях является возрастание в последних фракциях концентрации ионов магния — не только относительное, но и абсолютное. По-видимому, поведение ионов магния связано с тем обстоятельством, что их концентрация была мала, но возможно, что оно является в некоторой степени специфичным.

Как уже отмечалось, особенно резкое падение концентрации в последних фракциях отжимаемого раствора наблюдается для аскангеля — наиболее гидрофильной из исследованных глин. Хотя описанными опытами непосредственно не обнаруживается нерастворяющий объем, можно на основании экстраполяции данных, полученных для ионов Na^+ и Cl^- (см. рис. 24, б, г), а также ионов SO_4^{2-} (см. рис. 24, г), сделать предположение, что при дальнейшем отжимании раствор уже не содержал бы электролиты.

Наличие части влаги, лишенной растворенных солей, обнаруживается прямым путем при отжимании растворов из ионообменных смол.

Эти смолы являются удобными для эксперимента аналогами естественных неорганических и органических материалов, слагающих поглощенный комплекс почв, илов и пород. Их преимущество заключается в еще большей, чем даже у монтмориллонитовых глин, емкости объема, что, как можно ожидать, должно усиливать эффект изменения концентрации отжимаемых растворов. Вместе с тем ионообменные смолы обладают значительно более благоприятными фильтрационными свойствами, чем глины, что облегчает эксперименты с ними.

Изменение состава растворов, отжимаемых из ионитов, исследовалось Мак Кельвеем, Шпиглером и Уилли (McKelvey, Spiegler, Wyllie, 1957), причем имелось в виду возможное геологическое значение изучавшихся явлений, в известной степени сходных с процессами, происходящими при уплотнении глинистых пород. В качестве объектов были взяты катионит Дауэкс-50, пропитанный морской водой, и анионит Амберлит IRA-411 с раствором хлористого магния. Результаты опыта с катионитом, отжимавшимся при давлении до 2000 кг/см^2 , представлены на рис. 26, а. Здесь концентрация раствора в последних порциях отжатого раствора близка к нулю. Аналогичные результаты дал и опыт с анионитом.

Отжимание растворов из ионообменных смол нами исследовалось по методике, применявшейся и для глин, в интервале давлений до 5000 кг/см^2 . Были использованы сильнокислотные катиониты КУ-2 и СБС-Р, взятые в Na-форме, и слабоосновной анионит ЭДЭ-10 в Cl-форме. Эти иониты оказались в условиях наших опытов не вполне удовлетворительными в отношении химической устойчивости. При обычном их применении — промывании в колонках — количество взаимодействующего с ионитом раствора относительно велико и частичное растворение смолы мало отражается на составе раствора. В наших же опытах, когда доля смолы в системе велика, изменение состава раствора более значительно. Вследствие этого общее количество находившихся в растворе сульфатных ионов (в случае катионитов, содержащих сульфогруппы) или ионов хлора (в опытах с хлор-анионитом), было значительно большим, чем вычисленное по количеству добавленных солей. Несмотря на это, опыты с ионообменными смолами дали определен-

ные результаты, показав падение концентрации ионов в последовательных фракциях еще большее, чем наблюдавшееся в опытах с глинами.

Результаты опыта с натрий-катионитом КУ-2, увлажненным смешанным раствором NaCl и Na_2SO_4 , представлены на рис. 26. Здесь падение концентрации отжимаемого раствора особенно значительно. В последних фракциях, соответствующих остаточной влажности $\sim 50\%$, концентрация ионов хлора падает до нуля: они не обнаруживаются даже весьма чувствительным методом потенциометрического титрования в водно-спиртовой среде. Остающиеся в растворе в очень небольшой концентрации ионы SO_4 и Na ($\sim 5 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$), по-видимому, сохраняются за счет неустойчивости катионита. Таким образом, практически последние фракции отжимаемого раствора уже не содержат электролитов.

Аналогичные результаты получены с Na-катионитом СБС-Р (см. рис. 26, в). Здесь ход изменения концентрации в последних фракциях еще более крутой и вместе с тем более выражен начальный, горизонтальный, участок кривых. Количество свободной от электролитов воды здесь несколько меньше — около 30% в расчете на сухое вещество, что соответствует меньшей гидрофильности и меньшей величине емкости обмена данного катионита.

Опыт с анионитом ЭДЭ-10, взятым в Cl -форме и увлажненным смешанным раствором хлоридов натрия, кальция и магния (рис. 27), дал в общем сходный результат. Здесь фракция раствора, не содержащая растворенных солей, отвечает остаточной влажности около 63% . При этом в результате еще меньшей химической устойчивости анионита в отжатом растворе обнаруживается значительно больше солей, чем их было добавлено к аниониту при увлажнении.

Таким образом, независимо от того, были соли добавлены к иониту или перешли в раствор в ходе частичного разложения, концентрация электролита в последних фракциях практически равна нулю.

Следует иметь в виду, что это явление может быть использовано для отделения ионитов от раствора в препаративных или аналитических целях

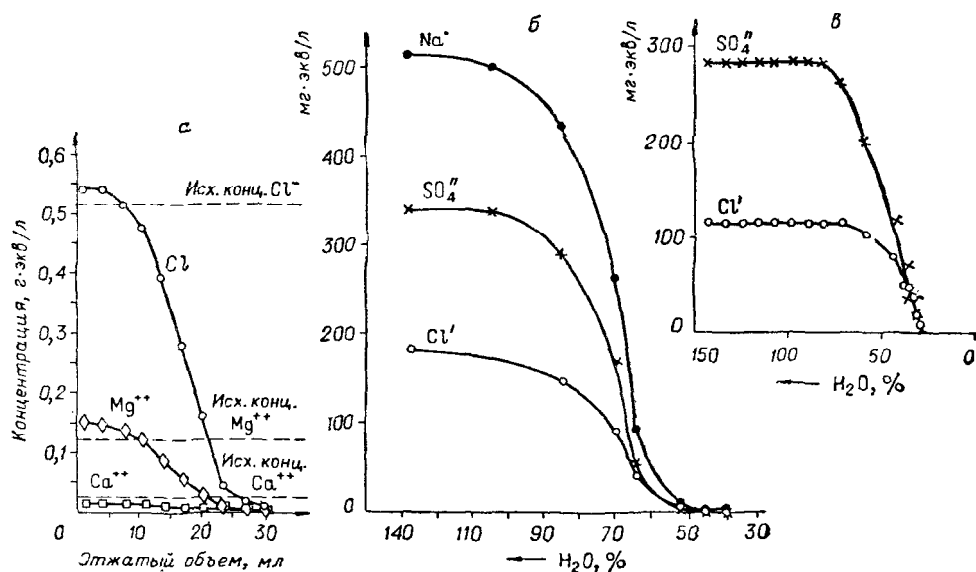


Рис. 26. а — катионит Даяэкс-50, увлажненный морской водой (по МакКельвею и др.); б — катионит КУ-2, увлажненный раствором NaCl и Na_2SO_4 ; в — катионит СБС-Р, увлажненный раствором NaCl и Na_2SO_4 .

в тех случаях, когда отмывание ионита на колонке нежелательно вследствие, например, разбавления раствора*

Иониты по сравнению с глинами дают несколько утрированную в количественном отношении картину, но качественно наблюдаемые явления имеют, по-видимому, одинаковую природу.

Нами проводились аналогичные опыты и с другими объектами для выяснения того, какую роль играют отдельные факторы в изменении состава растворов при отпрессовывании из гелей.

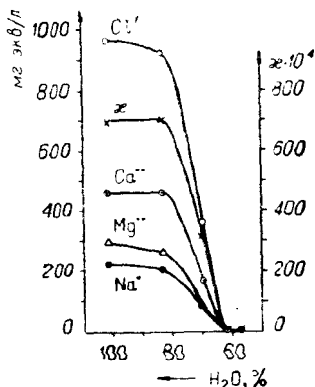


Рис. 27. Анионит ЭДЭ-10, увлажненный раствором NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 .

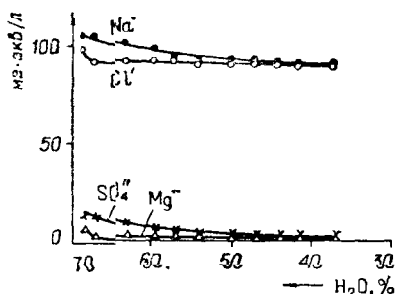


Рис. 28. Окись алюминия (для хроматографии), увлажненная раствором Na_2SO_4 и MgCl_2 .

Своеобразные результаты дал опыт с окисью алюминия (марка для хроматографии), пропитанной раствором Na_2SO_4 и MgCl_2 с расчетной концентрацией $\sim 100 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$ каждой соли (рис. 28). Следует отметить, что окись алюминия поглощает почти полностью сульфатные ионы и ионы магния и почти в эквивалентных количествах. Концентрация же ионов хлора и натрия близка к заданной и почти не меняется при отпрессовывании. По-видимому, аналогичную роль играют свободные полуторные окислы и в горных породах, проявляя специфическую сорбционную способность в отношении ионов, но играя незначительную роль в связывании воды.

Для того чтобы выяснить, насколько изменение концентрации растворов в последовательных фракциях связано с их электролитической природой, нами были поставлены опыты также с растворами неэлектролита — глюкозы при отжимании их из силикагеля. Опыты показали, что состав последовательных фракций остается неизменным. Кроме того, концентрация глюкозы в растворе оказывается не зависящей в широком диапазоне от соотношения между количествами раствора и твердой фазы. Это указывает на необходимость разграничения представлений о нерастворяющем объеме в отношении электролитов и неэлектролитов. Очевидно, что в неравномерном распределении электролитов важную роль должны играть электрохимические факторы. С другой стороны, характер распределения электролитов должен определяться особенностями дисперсной фазы: ее свойствами как коллоидного электролита и ее гидрофильностью. Однако установление относительной роли различных факторов в наблюдавшихся нами явлениях является задачей, которая не могла быть полностью решена в рамках дан-

* Такой метод явился бы усовершенствованием метода «экслюзии» ионов (Wheaton, Bauman, 1953; Салдадзе, 1959). С другой стороны, применение процедуры отжимания для получения обессоленной воды, остающейся в геле после отделения электролита, представляется малоперспективным: эта часть влаги является в основном неотжимаемой.

ной работы. В частности, мы не могли детально исследовать поведение электролитов в системах, далеких от наших природных объектов, в которых можно было ожидать преимущественного проявления фактора гидрофильности, хотя наши ориентировочные опыты показали, что и для таких систем, как, например, гель крахмала, наблюдается неоднородность последовательно выделяемых фракций раствора.

Обнаруженная нами неоднородность выделяемых растворов имеет общее значение в том отношении, что она проявляется не только при отпрессовывании растворов, но также и при замещении растворов спиртом или другими подходящими для этой цели жидкостями. Иллюстрирующие это положение данные были получены для многих объектов и различных замещающих жидкостей при разработке и исследовании методов выделения растворов (Комарова, 1956; Крюков, Комарова, 1956).

Приведем результаты одного опыта (рис. 29), показывающего изменение электропроводности раствора хлористого натрия при его выделении из силикагеля методом замещения диоксидом. Характер изменения концентрации последовательных фракций здесь в общих чертах такой же, как и при отжимании растворов: выделяемый вначале раствор имеет однородный состав, а затем, еще до того, как в нем появляется примесь замещающей жидкости, его концентрация резко уменьшается. Таким образом, существование части раствора, имеющего пониженную концентрацию, обнаруживается и при выделении растворов методом замещения.

Проведенные эксперименты ставились с целью выяснения основных закономерностей изменения состава растворов при их выделении. В качестве моделей использовались различные дисперсные системы, в той или другой степени сходные с интересующими нас объектами. Вместе с тем необходимо было выяснить, в какой степени наблюдавшиеся в этих опытах изменения состава соответствуют изменениям при выделении растворов из реальных природных объектов: осадочных горных пород, почв и илов. Эти вопросы в методическом аспекте специально рассматривались в ряде работ (Цыба, Крюков, 1959; Номикос, 1964; Шишкина, 1968). Приведем здесь лишь некоторые из полученных данных.

Общая закономерность заключается в том, что неоднородность растворов проявляется в тем большей степени, чем выше гидрофильность и ионообменная способность объекта, а также чем ниже исходная влажность.

Наиболее значительную неоднородность в составе последовательных фракций можно ожидать при исследовании горных растворов, поскольку влажность пород часто мала. При минимальной влажности степень этой неоднородности трудно установить, так как в этих условиях объем выделяемого раствора бывает мал и анализ его по фракциям представляет большие трудности. Однако для многих типичных пород изучавшихся районов степень постоянства состава выделявшихся растворов была установлена. Такие данные были, в частности, получены для пород района Волжской

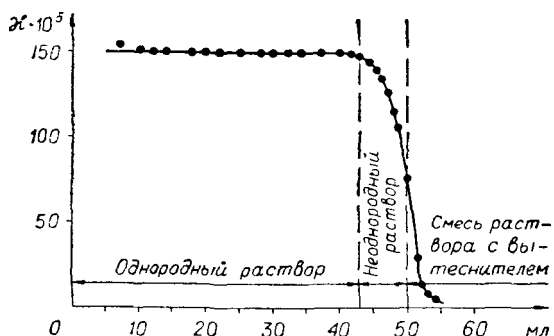


Рис. 29. Изменение удельной электропроводности раствора NaCl при замещении его диоксидом из силикагеля. Исходная концентрация NaCl 0,02 н., предварительное уплотнение 52 кг/см², давление при прожимании диоксида 0,95—2,1 кг/см².

Состав последовательных фракций растворов, выделенных из песчано-алевритовых пород района Волжской им. XXII съезда КПСС ГЭС

№ образ-ца	Метод получения раствора (выделено, %)	Навес-ка поро-ды, г	Влаж-ность, %	№ фрак-ции	Полу-чено раство-ра, мл	pH	Na ⁺		Mg ⁺⁺		Ca ⁺⁺		Cl ⁻		SO ₄ ⁻		HCO ₃ ⁻		Σ анионов, мг экв/л
							мг экв/л	экв. %	мг экв/л	экв. %	мг экв/л	экв. %	мг экв/л	экв. %	мг экв/л	экв. %	мг экв/л	экв. %	
1	Отпрессовывание (45,6)	250	33,5	1	4,3	7,16	9,39	15,6	19,84	32,8	31,19	51,6	22,43	37,1	35,57	58,9	2,42	4,0	60,42
				2	4,8	7,28	9,54	16,1	19,84	33,1	30,24	50,7	22,24	37,3	34,76	58,3	2,62	4,4	59,62
				3	4,3	7,28	8,87	15,2	18,71	32,3	30,43	52,5	22,05	38,0	33,95	58,5	2,01	3,5	58,01
				4	6,1	7,54	8,08	14,1	19,37	33,9	29,77	52,0	21,27	37,2	33,73	58,9	2,22	3,9	57,22
				5	5,6	7,64	8,06	14,4	19,85	35,5	28,00	50,1	20,49	36,7	33,51	59,9	1,91	3,4	55,91
				6	4,0	7,54	6,44	12,9	17,97	36,0	25,50	51,1	18,15	36,4	29,85	59,8	1,91	3,8	49,91
				Сред-нее	29,1		8,40	14,8	19,32	33,9	29,23	51,3	21,14	37,1	33,62	59,0	2,19	3,9	56,95
	Замещение (35,6)	290	33,5	1	4,8	7,30	9,21	15,4	19,37	32,4	31,19	52,2	22,24	37,2	34,76	58,2	2,77	4,6	59,77
				2	5,4	7,28	9,35	15,9	18,42	31,2	31,19	52,9	22,05	37,4	34,95	59,3	1,96	3,3	58,96
				3	8,4	7,16	9,08	15,7	18,60	32,1	30,24	52,2	21,95	37,9	34,05	58,8	1,92	3,3	57,92
				4	7,0	7,20	7,03	12,9	18,97	34,9	28,35	52,2	20,88	38,4	31,55	58,1	1,92	3,5	54,35
				Сред-нее	23,6		8,60	14,9	18,82	32,7	30,10	52,4	21,75	37,8	33,69	58,7	2,08	3,5	57,52
2	Отпрессовыва-ние (46,2)	290	23,9	1	6,5	6,30	12,27	15,0	23,85	28,9	46,14	56,1	11,53	14,0	68,51	83,3	2,22	2,7	82,26
				2	6,5	6,50	12,78	15,8	23,05	29,5	44,22	54,7	11,53	14,3	67,32	83,3	2,00	2,6	80,85
				3	6,5	6,50	11,17	14,5	23,64	29,8	43,94	55,6	11,43	14,5	65,42	82,7	2,22	2,8	79,07
				4	6,5	6,45	12,02	15,4	22,79	28,9	43,94	55,7	11,00	13,9	65,53	83,0	2,22	2,9	78,75
				Сред-нее	26,0		12,16	15,5	23,53	29,0	44,56	55,5	11,37	14,0	66,69	83,3	2,21	2,7	80,27
	Замещение (45,9)	295	23,9	1	10,0	6,28	13,79	16,9	23,85	29,1	44,22	54,0	11,43	14,0	68,42	83,6	2,01	2,4	81,86
				2	8,0	6,52	12,14	15,3	22,79	29,0	43,94	55,7	11,33	14,2	65,32	83,0	2,22	2,8	78,87
				3	5,0	6,52	12,21	15,5	22,40	28,6	43,94	55,9	11,33	14,5	65,00	82,7	2,22	2,8	78,55
				4	5,0	6,30	12,02	15,9	21,70	28,8	41,83	55,3	11,14	14,8	62,50	82,7	1,91	2,5	75,55
				Сред-нее	28,0		12,71	16,0	22,90	28,9	43,66	55,1	11,33	14,3	65,86	83,1	2,08	6,2	79,27
3	Отпрессо-вывание (60,8)	256	19,1	1	7,0	6,58	11,27	14,5	25,49	33,5	40,79	52,5	11,53	14,9	65,02	83,9	1,00	1,2	77,55
				2	7,0	6,50	10,17	13,4	25,49	34,4	40,35	53,1	11,24	14,5	63,81	84,0	0,96	1,2	76,01
				3	7,0	6,36	8,69	11,5	25,91	34,8	40,79	54,1	10,94	14,8	63,49	84,2	0,96	1,3	75,39
				4	4,0	Неопр.	7,58	10,4	25,45	33,8	40,14	54,8	9,77	13,4	62,60	85,5	0,80	1,1	73,17
				Сред-нее	25,0		9,65	12,4	25,60	39,2	40,56	53,5	11,00	14,6	63,86	84,2	0,95	1,2	75,81
	Замещение (69,3)	310	19,1	1	2,5	6,62	13,87	17,0	25,92	31,8	41,80	51,2	11,33	13,9	69,21	84,2	1,05	1,3	81,59
				2	12,0	6,95	11,29	14,4	25,75	33,0	41,11	52,6	10,65	13,6	66,50	85,1	1,00	1,3	78,15
				3	10,0	6,98	8,54	11,5	24,40	33,0	41,11	55,5	10,65	14,4	62,40	84,3	1,00	1,3	74,05
				4	10,0	6,95	7,00	10,4	23,02	34,4	40,98	55,2	10,35	15,5	59,80	83,3	0,85	1,2	71,00
				Сред-нее	34,5		9,43	12,5	24,58	32,7	41,15	54,8	10,29	13,7	63,91	85,0	0,96	1,3	75,16
4	Отпрессовыва-ние (70,7)	275	18,9	1	8,0	5,60	15,26	19,9	21,19	27,5	40,38	52,6	17,81	23,2	58,57	76,2	0,45	0,6	76,83
				2	8,0	5,80	15,43	21,0	19,70	26,8	38,42	52,2	16,94	23,0	56,21	76,5	0,40	0,5	73,55
				3	7,5	5,95	15,48	21,0	19,70	26,8	38,42	52,2	15,75	21,5	57,40	77,9	0,45	0,6	73,60
				4	7,3	5,80	15,27	21,0	19,21	26,4	38,42	52,6	15,45	21,3	57,00	78,1	0,45	0,6	72,90
				Сред-нее	30,8		15,35	20,7	19,96	26,9	38,93	52,4	16,50	22,2	57,30	77,2	0,44	0,6	74,24
	Замещение (77,5)	325	18,9	1	10,0	5,80	17,67	23,1	20,36	26,6	38,42	50,3	16,94	22,1	59,01	77,2	0,50	0,7	76,45
				2	10,0	5,86	14,65	20,7	19,70	27,8	36,50	51,5	17,14	24,3	53,31	75,2	0,40	0,5	70,85
				3	9,2	6,17	15,15	21,8	19,21	27,4	35,54	50,8	15,85	22,7	53,60	76,7	0,45	0,6	69,90
				4	11,0	6,10	12,82	19,5	17,93	27,1	35,26	53,4	15,35	23,2	50,21	76,2	0,45	0,6	66,01
				Сред-нее	40,2		15,01	21,1	19,26	27,2	36,43	51,7	16,31	23,1	53,94	76,3	0,45	0,6	70,70

Состав последовательно выделенных фракций горных растворов из пород района Кавказских минеральных вод

Порода	Метод выделения	№ фракции	Давление, кг/см ²	Получено раствора, мл	pH	Na ⁺		Mg ⁺⁺		Ca ⁺⁺		Cl ⁻		SO ⁴		HCO ³		Σ анионов, мг-экв/л
						мг-экв/л	экв. %	мг-экв/л	экв. %	мг-экв/л	экв. %	мг-экв/л	экв. %	мг-экв/л	экв. %	мг-экв/л	экв. %	
Мергель оползневого горизонта, скв. № 51, Ессентуки, глубина 111 м, влажность 8,75 %	Отпрессовывание	1	2000	1,39	6,75	441,1	97,6	4,2	0,9	6,5	1,5	412,2	91,6	35,3	7,8	2,7	0,6	450,2
		2	2500	1,20	7,40	370,5	96,6	6,0	1,5	7,2	1,9	359,2	93,6	22,2	5,8	2,3	0,6	383,7
		3	3200	1,27	7,77	289,4	93,8	11,2	3,6	8,0	2,6	286,6	94,7	14,8	4,9	1,3	0,4	302,7
		4	5500	1,31	7,60	241,6	89,9	16,8	6,3	10,3	3,8	252,6	94,7	10,7	4,0	3,5	1,3	266,8
		5	7000	0,74	7,25	229,4	83,9	17,6	6,4	26,4	9,7	268,2	97,1	8,0	2,9	He	обн.	276,2
Среднее				5,91	—	316,9	93,8	10,5	3,1	10,3	3,1	321,0	93,8	19,4	5,7	1,7	0,5	342,1
Алевритистый аргиллит свиты Горячего ключа, скв. № 11, Ессентуки, глубина 194 м, влажность 7,35 %	Замещение	1	Спрессовывания	0,54	4,57	800,0	93,3	24,7	2,9	32,3	3,8	717,6	83,7	139,4	163	He	обн.	857,0
		2		0,84	4,92	786,7	95,2	15,2	1,8	24,7	3,0	702,3	85,0	124,3	15,0	»	»	826,0
		3	1050, замещения	0,67	5,02	683,0	95,6	10,6	1,5	21,1	2,9	619,0	86,6	95,7	13,4	»	»	714,7
		4	420	0,70	6,08	590,4	96,6	6,2	1,0	14,5	2,4	525,0	85,9	84,0	13,7	2,1	0,4	611,1
Среднее				2,75	—	714,8	95,6	13,7	1,8	19,1	2,6	640,5	85,3	110,2	14,6	0,5	0,1	751,2
Глинистый песчаник нижнего мела, скв. № 32, Кисловодск, глубина 99,8 м, влажность 10,16 %	Замещение	1	Спрессовывания	1,47	7,90	83,9	67,0	17,9	14,3	23,5	18,7	8,5	6,8	111,5	89,0	5,3	4,2	125,3
		2		1,98	7,45	74,8	64,9	16,9	14,7	23,5	20,4	4,0	3,5	106,7	92,6	4,5	3,9	115,2
		3		1,24	7,95	85,0	67,4	16,6	13,2	24,5	19,4	5,1	4,0	117,8	93,4	3,2	2,6	126,1
		4	1400, замещения	1,09	8,02	88,1	67,3	16,5	12,6	26,4	20,1	6,6	5,0	119,8	91,5	4,6	3,5	131,0
		5	280	1,24	8,09	80,5	68,2	13,1	11,1	24,4	20,7	5,5	4,7	108,0	91,5	4,5	3,8	118,0
		6		2,25	8,06	89,2	70,7	12,5	9,9	24,4	19,4	3,8	3,0	118,0	93,6	4,3	3,4	126,1
		7		2,43	8,10	76,7	67,7	12,2	10,8	24,4	21,5	3,7	3,3	106,0	93,5	3,6	3,2	113,3
		8		2,93	8,06	74,5	67,6	12,5	11,4	23,2	21,0	3,5	3,2	102,7	93,1	4,0	3,7	110,2
		9		2,28	8,25	72,8	69,1	13,2	12,5	19,4	18,4	3,3	3,2	98,0	93,0	4,1	3,8	105,4
		10		2,51	8,04	53,9	71,8	8,5	11,3	12,7	16,9	3,3	4,3	68,0	90,6	3,8	5,1	75,1
		11		1,07	8,02	33,6	78,2	3,8	8,7	5,6	13,1	1,7	3,9	38,0	88,4	3,3	7,7	43,3
Среднее				20,49	—	73,9	68,4	12,9	12,0	21,2	19,6	4,2	3,9	99,8	92,3	4,1	5,8	108,1
Песчаник нижнего мела, скв. № 32, Кисловодск, глубина 106 м, влажность 7,82 %	Замещение	1	Спрессовывания	1,46	6,98	83,3	61,7	23,5	17,4	28,2	20,9	7,5	5,6	126,5	93,7	1,0	0,7	135,0
		2		1,08	6,60	93,9	65,8	21,7	15,2	27,1	19,0	9,6	6,8	132,1	92,5	1,0	0,7	142,7
		3	1400, замещения	1,35	6,69	91,1	65,5	21,6	15,6	26,3	18,9	14,0	10,1	124,0	89,2	1,0	0,7	139,0
		4	420	1,54	6,62	90,0	65,7	21,6	15,8	25,3	18,5	12,7	9,3	123,2	90,0	1,0	0,7	136,9
		5		1,73	6,64	90,4	66,3	21,6	15,8	24,4	17,9	12,1	8,9	123,3	90,4	1,0	0,7	136,4
		6		1,75	6,60	90,6	66,8	21,6	15,9	23,5	17,3	11,0	8,1	123,7	91,2	1,0	0,7	135,7
		7		1,73	6,74	91,5	68,0	20,7	15,3	22,5	16,7	10,6	7,9	123,4	91,6	0,7	0,5	134,7
		8		1,49	6,98	88,9	68,2	19,7	15,2	21,6	16,6	10,0	7,7	119,0	91,4	1,2	0,9	130,2
		9		1,82	6,89	76,7	71,9	13,1	12,3	16,9	15,8	7,5	7,0	97,8	91,6	1,4	1,3	106,7
Среднее				13,95	—	88,2	66,7	20,4	15,4	23,7	17,9	10,5	7,9	120,7	91,3	1,1	0,8	132,3
Глинистый песчаник нижнего мела, скв. № 32, Кисловодск, глубина 151 м, влажность 6,56 %	Замещение	1	Спрессовывания	2,20	5,98	57,1	54,9	24,5	23,5	22,5	21,6	9,0	8,7	94,3	90,5	0,8	0,8	104,1
		2		1,67	5,63	56,0	54,5	25,1	24,4	21,7	21,1	8,0	7,8	94,4	91,8	0,4	0,4	102,8
		3	1050, замещения	0,82	5,36	53,5	53,8	24,5	24,7	21,3	21,5	8,0	8,1	91,3	91,9	He	обн.	99,3
		4	140	1,51	5,56	45,1	51,6	23,5	26,9	18,8	21,5	7,9	9,0	79,1	90,5	0,4	0,5	87,4
		5		1,15	5,33	44,1	57,3	18,8	24,4	14,1	18,3	7,8	10,1	69,2	89,9	He	обн.	77,0
Среднее				7,35	—	51,9	54,3	23,5	24,6	20,1	21,1	8,2	8,7	86,9	90,9	0,4	0,4	95,6
Песчаник нижнего мела, скв. № 32, Кисловодск, глубина 121,8 м, влажность 5,67 %	Замещение	1	Спрессовывания	0,79	4,34	78,5	70,7	13,0	11,8	19,6	17,5	12,2	11,0	98,9	89,0	He	обн.	111,1
		2		0,69	5,34	62,7	71,3	9,2	10,3	16,0	18,2	6,9	7,8	81,0	92,9	»	»	87,9
		3	1050, замещения	0,51	5,31	60,0	68,7	11,2	12,8	16,2	18,5	6,6	7,6	80,8	92,4	»	»	87,4
		4	420	0,84	5,66	61,0	71,3	11,2	13,1	13,3	15,6	5,9	6,9	79,1	92,5	0,5	0,6	85,5
		5		0,68	5,21	56,7	70,2	11,1	13,7	13,0	16,1	5,9	7,3	74,9	92,7	He	обн.	80,8
		6		0,64	6,43	57,2	69,7	11,2	13,7	13,7	16,6	5,3	6,5	75,5	91,9	1,3	1,6	82,1
		7		0,83	6,35	60,6	73,7	10,0	12,2	11,6	14,1	5,3	6,5	74,4	90,3	2,5	3,0	82,2
		8		0,93	7,15	58,1	74,4	9,3	11,9	10,7	13,7	4,9	6,3	70,3	90,0	2,9	3,7	78,1
Среднее				5,91	—	61,9	71,5	10,7	12,3	14,1	16,2	6,6	7,6	79,1	91,2	1,0	1,2	86,7

им. XXII съезда КПСС ГЭС (Цыба, Крюков, 1959), в большинстве своем песчано-алевритовых и алевритовых. Выделение растворов из этих пород, имевших большей частью влажность около 20% и благоприятных по водно-физическим свойствам, не представляло затруднений и производилось двумя методами: замещением спиртом под давлением в простом варианте и отпрессовыванием при давлении до 2000 кг/см². В обоих случаях наблюдалось незначительное понижение концентрации раствора по мере выделения, не превышавшее в последних фракциях 10—20% (табл. 5). Оба метода извлечения растворов дают близкие результаты, и средний состав выделенных фракций достаточно определенно характеризует основную, наиболее подвижную часть горного раствора.

Аналогичное исследование было проведено на некоторых породах района Кавказских минеральных вод (Номикос, 1964). Здесь также определялся состав последовательных фракций, выделявшихся как методом отпрессовывания, так и методом замещения спиртом. Однако породы здесь были плотные, часто глинистые и имели значительно меньшую влажность — обычно менее 10%, что затрудняло исследование растворов по фракциям и требовало применения более сложных методов их выделения. В частности, метод замещения был использован в последнем из разработанных нами вариантов, позволяющих изменять в широком интервале давление, применяемое при предварительном уплотнении породы и прожимании через нее спирта. Результаты серии таких опытов приведены в табл. 6.

Наиболее значительное изменение состава последовательных фракций наблюдается при выделении растворов из первых двух образцов: мергеля и алевритистого аргиллита. Здесь существенное падение концентрации начинается уже в первых фракциях раствора. Для песчанистых же пород изменение концентрации происходит только в последних фракциях.

При выделении растворов из засоленных почв неоднородная часть обычно не обнаруживается (Комарова, 1939). Степень однородности почвенного раствора, извлекаемого из солонцов методом замещения спиртом, зависит от начальной влажности почвы (табл. 7; Крюков, Комарова, 1956; Комарова, 1956).

Морские и океанические иловые растворы исследовались в отношении однородности состава последовательных фракций при выделении методом отпрессовывания О. В. Шишкиной (1956, 1968). Ею не обнаружены изменения общей концентрации и концентрации отдельных ионов для глинистых

Таблица 7

Содержание ионов хлора и сухой остаток в последовательных фракциях почвенного раствора хлоридно-сульфатного слабывщелоченного солонца. Горизонт В₁

№ опыта	Влажность, %		Объем фракции, мл	Содержание, г/л	Последовательные фракции почвенного раствора							
	от веса почвы	от полной влагоемкости			1	2	3	4	5	6	7	8
1	26,1	60	2	Cl'	7,81	7,81	7,46	7,46	7,10	6,75	5,33	4,20*
				Сухой остаток	15,05	15,63	15,51	14,11	13,82	13,36	10,96	9,09*
2	21,8	50	2	Cl'	10,29	10,29	9,94	9,23	8,52	6,96	5,68*	3,55*
				Сухой остаток	25,16	23,91	22,26	21,60	19,33	14,15	9,31*	8,33*
3	13,1	30	1	Cl'	21,65	20,59	19,88	18,46	14,91	17,32*	—	—
				Сухой остаток	45,94	43,39	39,12	33,66	28,17	16,07*	—	—
4	8,6	20	1	Cl'	40,47	39,05	31,24	21,30	—	—	—	—

* В растворе следы спирта.

илов Охотского и Берингова морей до давлений 3000 кг/см^2 , для красных глин океана и илов Черного моря — до 1260 кг/см^2 . Мангейм (Manheim, 1966) также не нашел для прибрежных илов Атлантического океана непостоянства концентрации ионов хлора при давлениях до 750 кг/см^2 . Поскольку влажность илов обычно сравнительно велика, при выделении достаточного для анализа объема раствора практически применяются невысокие давления (в опытах О. В. Шишкиной — до 400 кг/см^2), в пределах которых однородность раствора обеспечивается. Однако эта однородность имеет границы, как показывают результаты нашего опыта по отжиманию раствора из образца ила Охотского моря, представленные на рис. 30. Результаты этого опыта являются особенными в том отношении, что общая минерализация раствора сохраняется с большой точностью, постоянной во всех фракциях. Она равна $571,9 \pm 0,1 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. В то же время относительный состав раствора в последних фракциях существенно меняется. При этом изменение соотношения катионов подчиняется ранее найденной закономерности: доля ионов натрия падает, кальция и магния — возрастает.

Таким образом, на больших глубинах захоронения илов и при применении для отжима высоких давлений с возможностью изменения концентрации растворов следует считать.

С неоднородностью состава выделяемых растворов связаны в некоторых случаях очевидные затруднения в интерпретации результатов их анализа. В дальнейшем изложении мы постараемся выяснить, в какой степени эта неоднородность отвечает естественному состоянию растворов. Если она является естественной, то выделенный раствор даже в случае его неоднородности характеризует, во всяком случае, состав наиболее подвижной части горного раствора. В этом отношении средний состав раствора, который можно было бы определить в отношении отдельных ионов, например ионов хлора, представляет меньший интерес, так как не отражает реального состояния раствора. Во многих же случаях выделенный раствор характеризует однородную и вполне определенную часть раствора. Особенно это относится к илам, влажным засоленным почвам и к горным породам, сложенным из материала, не обладающего высокой степенью гидрофильности. Практически при исследовании почвенных, иловых и горных растворов следует выделять, по возможности, однородную часть раствора. Если же раствор неоднороден, то наиболее характерной частью раствора с точки зрения ее динамичности и связи с другими природными водами следует считать часть, выделяемую при самом меньшем давлении.

Помимо методической стороны вопроса, рассмотренные явления имеют самостоятельное и весьма важное значение для выяснения характера изменений состава растворов, сопутствующих процессам литификации осадков. Они указывают на то, что наряду с известными химическими и биохимиче-

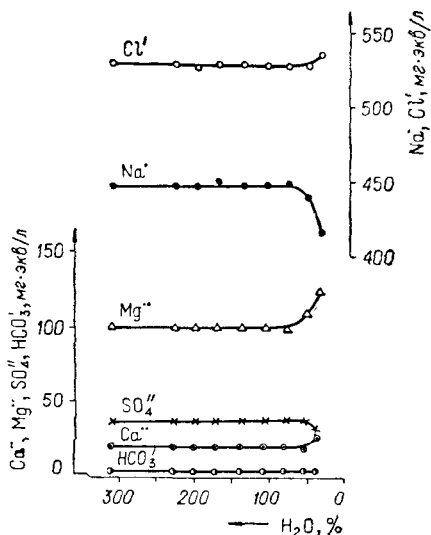


Рис. 30. Ил Охотского моря глинисто-диатомовый. Проба взята дночерпателем. Стация 1770, глубина 526 м.

скими факторами метаморфизации природных вод следует учитывать коллоидно-химические факторы, проявляющиеся при отжимании растворов из дисперсных систем.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ СЕДИМЕНТАЦИИ СУСПЕНЗИЙ И ПРИ ОТПРЕССОВЫВАНИИ РАСТВОРОВ ИЗ ГЕЛЕЙ

Как мы уже отмечали, изменения состава растворов, отжимаемых из гелеобразных систем, оставались почти не изученными в коллоидной химии. Однако качественно сходное явление — распределение электролитов при оседании суспензий (между отстоем и осадком) или при ультрафильтрации золей (между ультрафильтратом и остатком на фильтре) — уже давно привлекало внимание в связи с обнаружением так называемого суспензионного эффекта. Этот эффект проявляется в том, что при измерениях величин рН в подобных системах получаются разные значения для осадка и отстоя или для остатка на фильтре и ультрафильтрата.

Исследования суспензионного эффекта были связаны главным образом с необходимостью интерпретации измерений величины рН в коллоидных системах и, прежде всего, с имеющей большое практическое значение задачей измерения рН в почвенных суспензиях. Однако при исследовании почв, илов и горных пород явления, близкие к суспензионному эффекту, имеют значение, далеко выходящее за рамки вопроса методики измерения рН, поскольку в природных условиях равновесия типа почвенный (иловый, горный) раствор \rightleftharpoons свободная вода широко распространены и играют весьма важную роль в жизни природных вод.

Теория подобных равновесий, возникающих в частном случае на границе мембраны, отделяющей коллоидный раствор от истинного, была разработана Доннаном (Доннап, 1911, 1930) и известна под названием «теории мембранного равновесия» Доннана— Гиббса, поскольку она является частным случаем применения сформулированных Гиббсом общих принципов термодинамики гетерогенных систем.

Леб (1933), которому принадлежат классические исследования в этой области, связанные с физиологическими проблемами, считал явления, относящиеся к мембранному равновесию, наиболее характерной особенностью коллоидных систем, в частности, таких гидрофильных коллоидов, какими являются белки. При этом основные свойства белков, характеризующие их гидрофильность — способность к набуханию*, осмотическое давление, вязкость, — количественно трактовались им на основе теории мембранного равновесия Доннана.

В последнее время в физической химии полимеров, свойствами которых обладают некоторые из исследованных нами объектов (ионообменные смолы, а в некоторой степени также и бентонитовые глины), развиваются взгляды, согласно которым гидрофильности коллоидных веществ отводится второстепенная роль (Каргин, Слонимский, 1960). Главное значение придается особенности строения молекул полимеров — наличию больших и гибких цепных молекул.

Однако для выяснения состояния растворов электролитов в коллоидных системах представления о сольватации, которые связываются с явлением отрицательной адсорбции («нерастворяющим объемом»), а также об электрохимических свойствах этих систем описываемые в первую очередь

* Теорию набухания белков, основанную на принципах мембранного равновесия Доннана, еще раньше предложили Проктер и Вильсон (Procter, Wilson, 1916).

теорией мембранного равновесия Доннана, имеют более важное значение. Поэтому, в частности, в коллоидной химии почв и грунтов плодотворным является направление, заложенное в работах Маттсона (1938), пытавшегося, вслед за Лебом, истолковать значительную часть основных коллоидно-химических явлений в почвах и в глинах с одних позиций, построенных на представлениях о мембранном равновесии.

Наш непосредственный интерес к данным вопросам вызван необходимостью объяснения процессов, связанных с выделением растворов из почв, илов и горных пород.

Уже Маттсоном на основании рассмотрения доннановской модели коллоидной мицеллы были высказаны предположения о возможных изменениях состава растворов при выделении их из гелей. Однако его экспериментальные данные касались отделения раствора от суспензии бентонита путем фильтрации при давлении всего 60—70 *см рт. ст.* и показали лишь весьма незначительное изменение концентрации в фильтрате. Маттсон (1938, стр. 245) предполагал изготовить прибор, «позволяющий вести изучение при значительно больших давлениях», при которых можно было ожидать «существенных различий в концентрации», но дальнейших публикаций по данному вопросу не появилось. Не были также, по-видимому, осуществлены измерения разностей потенциалов между гелями с различным содержанием воды и внешним раствором, возникновение которых можно ожидать, если здесь существуют условия мембранного равновесия Доннана. По этому поводу Маттсон там же писал: «Проверка затруднительна, но попытки изучить эту зависимость уже делаются».

Можно заключить, что намечавшиеся Маттсоном эксперименты оказались в то время методически невыполнимыми. Для изучения изменений состава растворов, выделяемых из гелей в широком диапазоне влажности, а также для обнаружения электрохимических явлений, сопутствующих процессу выделения растворов, требовалась новая техника экспериментальных исследований.

Вместе с тем и более доступные исследованию явления, связанные с собственно суспензионным эффектом, до сих пор еще недостаточно изучены.

Существуют две основные точки зрения на причину возникновения суспензионного эффекта. Согласно одной теории, которая долгое время была общепринятой, суспензионный эффект трактуется как проявление мембранного равновесия Доннана, приводящее к неравномерному распределению электролитов между фазой осадка и отстоем и к возникновению разности потенциалов между ними. При этом величина фазового потенциала соответствует соотношению активностей ионов в отстое и в осадке. Согласно другим взглядам, развиваемым некоторыми исследователями в последние годы, различие в потенциалах локализовано не на границе между отстоем и осадком, а в месте электролитического контакта солевого мостика с осадком. Возникновение разности потенциалов объясняется изменением подвижностей ионов калия и хлора в осадке.

Первая точка зрения была высказана Кларком и Коллинсом (Clark, Collins, 1927) сразу же при описании впервые обнаруженного ими суспензионного эффекта. Однако Вигнер и Пальман (Wiegner, Palman, 1929) — авторы наиболее популярных работ в области суспензионного эффекта (который стало даже принятым называть «эффектом Вигнера») — предложили свое объяснение этому явлению, основанное на допущении влияния на потенциал электродов адсорбированных твердыми частицами водородных или гидроксильных ионов. Для кислых суспензий ими был найден кислый суспензионный эффект (pH суспензии ниже pH отделенного от нее раствора), а для щелочных суспензий — обратный — щелочной эффект.

Работы Вигнера и Пальмана были подвергнуты критике как в отноше-

нии достоверности самого существования суспензионного эффекта, так и, по существу, данного ему объяснения. Так, например, Анмак (Uppmark, 1933) сочла с термодинамической точки зрения невероятным, чтобы величина рН могла меняться при удалении твердой фазы, с которой раствор находился в равновесии. Обнаружение эффекта она относила за счет методических ошибок, связанных с затруднениями при измерениях рН в слабозабуференных растворах. Также отрицал наличие суспензионного эффекта Хаугард (Hauggaard, 1934) на том основании, что два стеклянных электрода, помещенных в отстоявшуюся суспензию один сверху, а другой внизу, дают один и тот же потенциал против каломельного полуэлемента, помещенного посередине*.

Однако существование суспензионного эффекта продолжало находить свое подтверждение, и для его истолкования вновь была привлечена теория мембранного равновесия Доннана. Эту теорию широко применил к решению различных вопросов коллоидной химии почв Маттсон (1938). Из его работ можно было сделать вывод о существовании суспензионного эффекта, однако прямых экспериментальных исследований ячеек, где он мог бы быть обнаружен, выполнено не было.

Наиболее полно и строго теорию суспензионного эффекта, также основанную на представлении о равновесии Доннана, развил Б. П. Никольский (1933, 1939). Позднее общее значение равновесия Доннана для почвенных коллоидных систем было рассмотрено Дэвисом (Davis, 1942). Экспериментальное исследование суспензионного эффекта также подтвердило возможность его объяснения с точки зрения теории мембранного равновесия (Крюков, 1947).

Другая точка зрения на причину возникновения суспензионного эффекта была высказана впервые Йени, Нильсеном, Колеманом и Вильямсом (Jenny, Nielsen, Coleman, Williams, 1950), а также Лузье (Loosjes, 1950, 1952). Как мы уже упоминали, она заключалась в том, что различие величин рН, получаемых при измерениях в осадке и в отстое (или в золе и ультраfiltrате), является кажущимся и происходит вследствие возникновения диффузионного потенциала на границе между солевым мостиком и осадком (или золом). При этом принималось, что активности ионов в отстое и в осадке идентичны, т. е. что неравномерное распределение, по Доннану, не имеет места. Эта точка зрения затем развивалась в ряде работ и вызвала возражения со стороны Маршалла (Marshall, 1951, 1952, 1953), Майселса (Mysels, 1951) и др. Относящиеся сюда спорные и запутанные вопросы явились предметом специальной дискуссии (Colman, Williams, Nielsen, Jenny, 1950; Marshall, 1953; Peech, McDevit, 1950), не приведшей к окончательным результатам. У нас исследование чисел переноса ионов солевого мостика в связи с суспензионным эффектом проводилось О.Н. Григоровым и Ю.М. Чернобережским (1958, 1959). В последнее время литературный обзор работ по суспензионному эффекту был сделан А. А. Железновой (1962).

В большинстве последних работ уже не содержится категорического отрицания возможности проявления равновесия Доннана и указывается лишь на то, что для определенных объектов и условий доля мембранного потенциала в общей величине э.д.с. ячеек, применяемых для измерения величины рН в коллоидных системах, мала.

Трудность выбора между двумя толкованиями суспензионного эффекта заключается в том, что обе теории удовлетворительно объясняют наблюдаемые факты, в частности, то, что результаты измерения величин рН зависят не от положения стеклянного электрода, а от положения электролитического контакта. Вместе с тем на основании одних только потенциометрических

* Эти возражения, как это будет показано ниже, являются несостоятельными.

измерений вопрос не может быть решен, так как измерение отдельного скачка потенциалов и строгое установление его локализации невозможно.

Поскольку в оценке относительного значения обеих составляющих суспензионного эффекта—потенциала жидкостного соединения и доннановского потенциала на границе между осадком и отстоем — встречаются принципиальные затруднения, Овербек (Overbeek, 1953) предложил характеризовать суспензионный эффект по величине э.д.с. ячеек в целом. Однако принятие такого решения лишило бы нас возможности подойти к объяснению явлений, связанных с выделением растворов из гелей, и свело бы вопрос только к доказательству условности измерений величин рН в коллоидных системах. Следует исходить из того, что существование распределения по Доннани никому не было опровергнуто и дискуссия относилась, по существу, к оценке его количественного проявления. Во многих исследованных образцах — суспензиях — эффект Доннана мог быть действительно незначительным и состав раствора в осадке и в равновесном растворе мог быть одинаковым. Мы же имели уже доказательство того, что при отжимании растворов из гелей обнаруживается различие между составом различных частей выделяемого раствора, которое никак не может быть объяснено на основании теории Иени и др., но может быть отнесено к кругу явлений, описываемых в общей форме теорией мембранного равновесия Доннана. Поэтому попытаемся рассмотреть полученные нами факты с позиций теории мембранного равновесия Доннана, привлекая к их объяснению также изложенные ниже дополнительные экспериментальные исследования.

Термодинамические условия равновесия ионов в отстоявшейся суспензии

Не останавливаясь на теории мембранного равновесия Доннана-Гиббса в ее элементарной форме, рассмотрим ее применение к условиям седиментационного равновесия в суспензиях.

Необходимо прежде всего уточнить представление о гетерогенности интересующих нас систем. Исходя из понятия фазы как вполне однородной по свойствам и состоянию материи, мы должны рассматривать жидкость в осадке и жидкость над ним как две различные фазы. Жидкость в осадке находится под влиянием поверхностных сил, действующих на границе ее раздела с твердой фазой. Природа этих сил и производимые ими изменения в состоянии жидкости изучены мало, но и то, что известно в отношении, например, изменения механических свойств воды, температуры замерзания, диэлектрической постоянной и т. п., дает право рассматривать жидкость в осадке как фазу, отличную от отстоя. При седиментационном равновесии в суспензии обычные случаи, когда концентрация взвешенных частиц постепенно меняется по вертикали. Дисперсионную среду тогда необходимо считать состоящей из непрерывной последовательности жидких фаз, состояние которых меняется в соответствии с возрастанием концентрации сверху вниз. Для нас достаточно ограничиться рассмотрением более простого случая, когда образуется резкая граница между отстоем и осадком. Это происходит при «стесненном» осаждении суспензий с достаточно большой концентрацией твердой фазы. Здесь свойства жидкой среды скачкообразно меняются при переходе через границу осадка.

Рассмотрим теперь термодинамические условия равновесия между жидкой фазой осадка и фазой отстоя. Гиббс показал, что при равновесии фаз, находящихся в контакте, химический потенциал любого индивидуального вещества должен иметь одно и то же значение во всей системе. Химический потенциал был введен Гиббсом как раз для характеристики условий гетерогенного равновесия. Смысл этой важной величины заключается в том,

что, подобно тому, как равенство температур является критерием термического равновесия, равенство давлений — механического равновесия, равенство химических потенциалов говорит о химическом равновесии в гетерогенной системе. Химический потенциал связан с активностью уравнением:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c \cdot f,$$

где c — концентрация и f — коэффициент активности вещества.

Условие равенства химических потенциалов неприменимо для ряда особых случаев гетерогенного равновесия, когда состояние системы определяется не только давлением, температурой и составом, но и другими дополнительными параметрами: силой тяжести, электрическими силами, действующими между фазами, и т. п. Кроме того, для применения к равновесию критерия равенства химических потенциалов необходимо, чтобы компоненты могли перемещаться независимо друг от друга. Это условие не соблюдается для ионов, так как они могут перемещаться из одной фазы в другую только совместно: положительный и отрицательный. Если имеется пара из обычного иона и иона, адсорбированного твердой частицей суспензии, то свободное совместное передвижение их невозможно вследствие влияния гравитационного поля на частицу твердой фазы и связанные с нею ионы. Это обстоятельство и является наиболее характерной, но не единственной причиной неравенства химических потенциалов ионов в интересующих нас системах. Если твердые частицы не заряжены, то ограничивающим условием для одновременного перемещения ионов является разница в коэффициентах распределения их между деформированной фазой (в осадке) и свободной от деформации фазой — отстоем. По-видимому, обычно играют роль оба эффекта — влияние заряда твердых частиц и деформирующее влияние их поверхности на жидкую фазу.

Для характеристики условий равновесия ионов Гуггенгейм ввел понятие электрохимического потенциала. Оно было применено для термодинамической трактовки мембранного равновесия и, очевидно, может быть приложено к случаю седиментационного равновесия.

Гуггенгейм (1941) показал, что условием гетерогенного равновесия ионов является равенство электрохимических потенциалов: $\bar{\mu}_i' = \bar{\mu}_i''$,

причем $\bar{\mu}_i = \mu_i + FE$ — для катионов и $\bar{\mu}_i = \mu_i - FE$ — для анионов (μ_i — обычный химический потенциал, E — электростатический потенциал фазы и F — заряд одного грамм-иона).

Применим эти условия к распределению ионов в отстоявшейся суспензии, содержащей в растворе ионы H' , Cl' и т. д. и отрицательно заряженные частицы R' , находящиеся в осадке.

Для ионов H' величины электрохимических потенциалов в осадке и в отстой равны:

$$\bar{\mu}_{H'}^{от} = \mu_{H'}^{от} + FE_{от} \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_{H'}^{ос} = \mu_{H'}^{ос} + FE_{ос}.$$

Для ионов Cl'

$$\bar{\mu}_{Cl'}^{от} = \mu_{Cl'}^{от} - FE_{от} \quad \text{и} \quad \bar{\mu}_{Cl'}^{ос} = \mu_{Cl'}^{ос} - FE_{ос}.$$

Подобные же соотношения справедливы для всех других присутствующих ионов.

Условие равенства электрохимических потенциалов дает для состояния равновесия:

$$\mu_{H^+}^{от} + FE_{от} = \mu_{H^+}^{ос} + FE_{ос},$$

$$\mu_{Cl^-}^{от} - FE_{от} = \mu_{Cl^-}^{ос} - FE_{ос}.$$

Отсюда искомая разность потенциалов между отстоем и осадком:

$$E_{\phi} = E_{от} - E_{ос} = \frac{1}{F} \left(\mu_{H^+}^{ос} - \mu_{H^+}^{от} \right) = \frac{1}{F} \left(\mu_{Cl^-}^{ос} - \mu_{Cl^-}^{от} \right) \text{ и т. д.}$$

Вместо химических потенциалов ионов удобно ввести их активности, определяемые экспериментально. Так, для водородных ионов имеем:

$$\mu_{H^+}^{ос} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln c_{H^+}^{ос} f_{H^+}^{ос}$$

и

$$\mu_{H^+}^{от} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln c_{H^+}^{от} f_{H^+}^{от}.$$

Для ионов Cl^-

$$\mu_{Cl^-}^{ос} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln c_{Cl^-}^{ос} f_{Cl^-}^{ос}$$

и

$$\mu_{Cl^-}^{от} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln c_{Cl^-}^{от} f_{Cl^-}^{от}.$$

Тогда

$$E_{\phi} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{H^+}^{ос} f_{H^+}^{ос}}{c_{H^+}^{от} f_{H^+}^{от}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Cl^-}^{от} f_{Cl^-}^{от}}{c_{Cl^-}^{ос} f_{Cl^-}^{ос}},$$

откуда вытекает доннановское соотношение

$$\frac{c_{H^+}^{ос} f_{H^+}^{ос}}{c_{H^+}^{от} f_{H^+}^{от}} = \frac{c_{Cl^-}^{от} f_{Cl^-}^{от}}{c_{Cl^-}^{ос} f_{Cl^-}^{ос}}.$$

Из предыдущего выражения имеем

$$E_{\phi} = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+}^{ос} f_{H^+}^{ос} - \frac{RT}{F} \ln c_{H^+}^{от} f_{H^+}^{от} = E_{ос} - E_{от},$$

где $E_{ос}$ и $E_{от}$ — потенциалы электродов обратимых по отношению к водородным ионам, например, стеклянных, погруженных соответственно в осадок и в отстой. Этим дается один из способов определения фазового потенциала.

Последнее соотношение, выраженное в форме $E_{от} + E_{\phi} - E_{ос} = 0$, показывает, что общая электродвижущая сила цепи

$$\left. \begin{array}{c} \text{стеклянный} \\ \text{электрод} \end{array} \right| \text{отстой} \parallel \text{осадок} \left| \begin{array}{c} \text{стеклянный} \\ \text{электрод} \end{array} \right|$$

должна равняться нулю.

Суспензионный эффект при измерениях pH

Обратимся теперь к экспериментальным условиям, в которых мы проводили измерения фазовых потенциалов.

Для измерения фазовых потенциалов в процессе оседания применялся цилиндрический сосуд (рис. 31), в эбонитовой крышке которого прикреплены мешалка и две пары каломельных и стеклянных электродов (типа Мак-Иннеса). Одна пара отстояла от дна на 3 см, другая — на 17 см. Суспензия наливалась до уровня 18 см. Мешалкой, соединенной с мотором, суспензия интенсивно перемешивалась, и после остановки мешалки (через определенные промежутки времени) производились измерения разностей потенциалов между электродами во всех возможных сочетаниях.

В качестве объектов* были взяты:

* Выбор объектов в данной серии опытов определялся главным образом значением суспензионного эффекта в методике измерения pH почв.

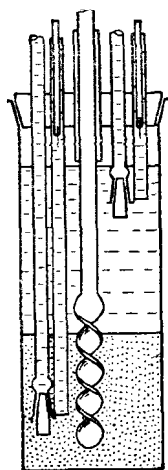


Рис. 31. Схема прибора для измерения фазовых потенциалов при отстаивании суспензий.

- 1) гуминовая кислота (препарат Мерка),
 - 2) кремневая кислота (*acidum silicicum anhydricum*, Кальбаум),
 - 3) аскангель (бентонитовая разновидность глин Асканского месторождения, Грузия),
 - 4) каолин глуховецкий,
 - 5) чернозем из Каменно-Степной опытной станции, гор. 0—15,
 - 6) краснозем чаквинский, гор. II, глубина 48—60 м,
 - 7) солонец заволжский (с. Алексашино), гор. 12—23,
 - 8) подзол Московской обл., гор. А₂, глубина 14—22 м.
- Результаты измерений и соответствующих расчетов сведены в табл. 8.

В верхней части таблицы приведены схемы цепей, для которых производились измерения разностей потенциалов, и соотношения, по которым из измеренных значений потенциалов вычислялись величины фазовых потенциалов отстой || осадок.

Экспериментальные результаты представлены в милливольттах, а для пар, составленных из каломельного и стеклянного электродов, — также в соответствующих величинах pH.

При этом через $E_{от}$ обозначен потенциал стеклянного электрода по отношению к отстою, через $E_{ос}$ — потенциал стеклянного электрода по отношению к осадку и через E_{ϕ} — фазовый потенциал отстоя по отношению к осадку. Потенциал каломельного электрода по отношению к отстою или осадку принимается равным нулю. Тогда электродвижущая сила для составленных нами цепей выразится следующим образом:

$$E_I = E_{от} + E_{\phi} - E_{ос} \quad (1)$$

$$E_{II} = -E_{от}, \quad (2)$$

$$E_{III} = -E_{ос}, \quad (3)$$

$$E_{IV} = E_{\phi} - E_{ос}, \quad (4)$$

$$E_V = -E_{\phi} - E_{от}, \quad (5)$$

$$E_{VI} = E_{\phi}. \quad (6)$$

Величину фазового потенциала E_{ϕ} для границы отстой — осадок можно получить непосредственно измерением э.д.с. цепи E_{VI} . Кроме того, величина E_{ϕ} может быть вычислена различными способами из найденных опытом э.д.с. других цепей.

Прежде всего из формул (3) и (4) имеем:

или
$$E_{IV} - E_{III} = E_{\phi} - E_{ос} + E_{ос}$$

$$E_{\phi} = E_{IV} - E_{III}. \quad (7)$$

Также из (5) и (2):

$$E_{II} - E_V = -E_{от} + E_{\phi} + E_{от}$$

или
$$E_{\phi} = E_{II} - E_V. \quad (8)$$

Кроме того, из (4) и (5):

$$E_{IV} - E_V = E_{\phi} - E_{ос} + E_{от} + E_{\phi} = 2E_{\phi} + E_{от} - E_{ос},$$

но
$$E_{от} - E_{ос} = E_{III} - E_{II}.$$

Таблица 8

Результаты измерений э.д.с. различных цепей из каломельных и стеклянных электродов в отстоявшихся суспензиях

Объект	E_1	E_{II}		E_{III}		E_{IV}		E_V		E_{VI}	Значения фазовых потенциалов отстой—осадок, вычисленные из соотношений					
	Стеклянный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{от} + E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—стеклянный электрод $-E_{от}$	Каломельный электрод—осадок—стеклянный электрод $-E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	Каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{ф} - E_{ос}$	$E_{ф} = E_{IV} - E_{III}$	$E_{ф} = E_{II} - E_V$	$E_{ф} = 1/2 (E_{IV} - E_V + E_{II} - E_{III})$	$E_{ф} = E_{IV} - E_{II}$ $-E_I$	$E_{ф} = E_{II} - E_{III}$	$E_{ф} = E_{IV} - E_V$
Гуминовая кислота	0	+ 60	2,80	+ 48	2,59	+ 60	2,80	+ 48,5	2,60	+ 11,5	+ 12,0	+ 11,5	+ 11,75	+ 11,5	+ 12,0	+ 11,5
Кремневая кислота	0	+ 344,5	7,80	+ 306,5	7,13	+ 342,5	7,77	+ 306	7,12	+ 37,5	+ 36,0	+ 38,5	+ 37,25	+ 36,5	+ 38,0	+ 36,5
Аскангель	-1	+ 445	9,66	+ 424	9,27	+ 439	9,54	+ 430	9,39	+ 15,0	+ 15,0	+ 15,0	+ 15,0	+ 16,0	+ 21,0	+ 9,0
Каолин глуховецкий	+ 0,5	+ 364,5	8,15	+ 366,5	8,19	+ 365,5	8,17	+ 365	8,18	- 1,0	- 1,0	- 1,5	- 0,75	- 1,0	- 2,0	+ 0,5
Чернозем Каменно-Степной опытной станции, гор. 0—15	0	+ 264,0	6,89	+ 253,5	6,19	+ 264,5	6,40	+ 253,0	6,18	+ 11,0	+ 11,0	+ 11,0	+ 11,0	+ 11,5	+ 10,5	+ 11,5
Краснозем, гор. II, глубина 48—60 м	+ 0,5	+ 169,5	4,73	+ 181,5	4,94	+ 168,5	4,71	+ 182,5	4,96	- 12,5	- 13,0	- 13,0	- 3,0	- 14,5	- 12,0	- 14,0
Солонец, гор. 12—23	0	+ 332	7,64	+ 330	7,61	+ 333,0	7,66	+ 330,0	7,61	+ 0,5	+ 3,0	+ 2,0	+ 2,5	+ 3,0	+ 2,0	+ 3,0
Подзол, гор. А ₂ , глубина 14—22 м	0	+ 186	5,14	+ 187	5,16	+ 185,5	5,13	+ 187,5	5,17	- 2,0	- 1,5	- 1,5	- 1,5	- 2,0	- 1,0	+ 2,0

Примечание. Измерения с суспензией аскангеля производились вскоре после приготовления — до того, как она образовывала тиксотропную систему.

$$\text{Тогда} \quad E_{\phi} = \frac{(E_{IV} - E_V) + (E_{II} - E_{III})}{2} \quad (9)$$

$$\text{или, так как} \quad E_{IV} - E_V = E_{\phi} + E_I,$$

$$\text{то} \quad E_{\phi} = E_{IV} - E_V - E_I. \quad (10)$$

Все эти соотношения (7) — (10) справедливы независимо от того, существует ли какая-либо закономерная связь между величинами E_{ϕ} , $E_{от}$ и $E_{ос}$. Но, как уже указывалось, такая связь имеет место при условии, если система находится в состоянии равновесия. Тогда

$$E_I = E_{от} + E_{\phi} - E_{ос} = 0, \quad (11)$$

откуда

$$E_{\phi} = -(E_{от} - E_{ос}). \quad (12)$$

При этих условиях величина E_{ϕ} может быть вычислена из соотношения

$$E_{II} - E_{III} = -(E_{от} - E_{ос}),$$

т. е.

$$E_{\phi} = E_{II} - E_{III} \quad (13)$$

или

$$E_{IV} - E_V = 2 E_{\phi} + (E_{от} - E_{ос}),$$

откуда, имея в виду (12), имеем

$$E_{\phi} = E_{IV} - E_V. \quad (14)$$

Кроме того, из условия (11) и соотношений (2) и (4) следует, что

$$E_{II} = E_{IV}. \quad (15)$$

Рассмотрение полученных результатов приводит к следующим основным выводам:

1. Разность потенциалов между двумя стеклянными электродами, из которых один погружен в отстой, а другой в осадок, во всех случаях практически равна нулю. Разность потенциалов стеклянных электродов, обусловленная различием в активностях водородных ионов в отстое и в осадке, компенсируется фазовым потенциалом на границе между отстоем и осадком.

2. Величина разности потенциалов между каломельными и стеклянными электродами зависит от положения не стеклянного электрода (в отстое или в осадке), а каломельного (места электролитического контакта). Только в случае аскангеля играет роль и положение стеклянного электрода.

3. Фазовый потенциал отстой || осадок имеет положительное значение в случаях гуминовой кислоты, кремневой кислоты, аскангеля и чернозема, отрицательное значение — в случае краснозема и близок к нулю в остальных случаях. Особое положение краснозема, дающего также меньшую величину рН для отстоя по сравнению с осадком, следует приписать положительному эффективному заряду краснозема.

4. Вычисленные различными способами значения фазовых потенциалов хорошо совпадают с результатами прямого измерения E_{ϕ} в цепи E_{VI} . Исключение составляют величины для аскангеля в двух последних столбцах таблицы.

Для практического измерения фазовых потенциалов отстой || осадок, естественно, нет необходимости измерять все те разности потенциалов электродов в различных сочетаниях, которые измерялись нами в методических целях. Если пользоваться только одной парой из стеклянного и каломельного электродов, то фазовые потенциалы могут быть измерены одновременно с измерением рН, для чего достаточно одно измерение произ-

ности при погружении электролитического соединения в отстой, а другое — в осадок. Положение стеклянного электрода при этом безразлично. Разница между результатами измерений этих двух равновесий потенциалов даст величину фазового потенциала отстоя по отношению к осадку. Для контроля наличия седиментационного равновесия ионов следует произвести измерение потенциала каломельного электрода по отношению к стеклянному один раз при погружении последнего в осадок, а другой — в отстой.

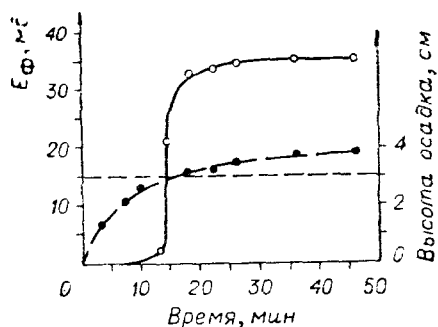


Рис. 32. Изменение фазового потенциала при оседании суспензии кремневой кислоты

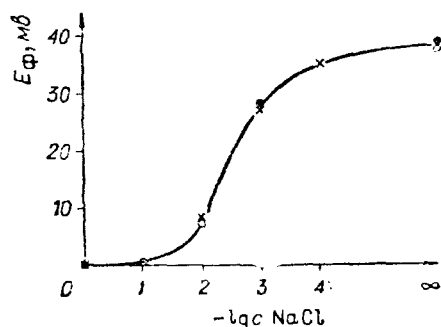


Рис. 33. Влияние концентрации хлористого натрия на величину фазового потенциала суспензии кремневой кислоты.

Положение электролитического соединения при этих двух измерениях должно быть неизменным. При наличии равновесия оба измерения дадут одинаковый результат.

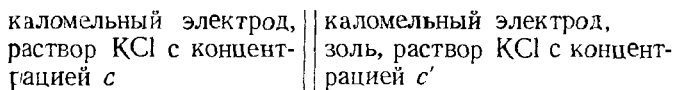
Интересно проследить, как быстро происходит распределение ионов при оседании суспензии. На рис. 32 представлены результаты, полученные для суспензии кремневой кислоты. Пунктирная кривая изображает процесс нарастания осадка, сплошная — параллельное изменение фазового потенциала, который измерялся с помощью двух каломельных полуэлементов. Нижний электролитический контакт находился от дна сосуда на расстоянии 3 см, отмеченном на рисунке горизонтальным пунктиром. Резкое возрастание фазового потенциала совпадает с моментом, когда верхняя граница осадка достигает места электролитического контакта нижнего каломельного полуэлемента. Таким образом, распределение ионов осуществляется одновременно с оседанием суспензии. К значению этого обстоятельства мы вернемся в дальнейшем изложении.

Среди различных факторов, влияющих на величину фазового потенциала, большую роль играет концентрация присутствующих электролитов. На рис. 33 показано влияние концентрации на величину фазового потенциала суспензий кремневой кислоты. В растворах с концентрацией NaCl выше 0,1 н. фазовый потенциал приближается к нулю. Таким образом, в условиях седиментационного равновесия с наличием фазовых потенциалов необходимо считаться, главным образом, в разбавленных растворах.

Из изложенного следует ошибочность представлений Хаугарда (Haugard, 1934), считавшего, что равенство значений э.д.с. ячеек при положении стеклянного электрода в отстой и в осадке является доказательством отсутствия суспензионного эффекта. Именно это обстоятельство, удовлетворяющее приведенному нами выше соотношению (15), является одним из условий наличия мембранного равновесия Доннана.

Следует также указать, что рассмотренные нами условия мембранного равновесия Доннана не учитываются при определении величины нерастворяющегося объема в коллоидных системах, основанном на распределении растворенных веществ, в том числе электролитов, между взвесью коллоидного вещества и фильтратом.

Это становится особенно очевидным при рассмотрении метода определения количества связанной воды, предложенного А. В. Думанским (1940, стр. 137). Идея его заключалась в потенциометрическом определении изменения концентрации ионов хлора в растворе хлористого калия после прибавления к нему коллоидного вещества. Измерение предлагалось осуществлять с помощью ячейки:



Поскольку жидкостные мостики с насыщенным раствором KCl в данном случае отсутствовали, каломельные электроды функционировали не как вспомогательные полуэлементы, а как электроды, обратимые по отношению к ионам Cl' . Поэтому составленная таким образом ячейка, согласно изложенной выше теории мембранного равновесия, не может дать электродвижущей силы, так как на границе между золем и раствором возникает разность потенциалов, компенсирующая разницу между потенциалами каломельных полуэлементов.

Применение стеклянных электродов с натриевой функцией для исследования суспензионного эффекта

Часто бывает трудно надежно установить наличие или отсутствие суспензионного эффекта, основываясь на обычных данных, получаемых при измерениях величины рН.

На многочисленные источники ошибок при измерениях рН в коллоидных системах уже давно обращала внимание Анмак (Uppmark, 1933), которая вообще относила наблюдаемый суспензионный эффект только за счет этих ошибок, частично связанных с применением наиболее распространенного в то время водородного электрода. Однако и теперь иногда допускается применение для исследования суспензионного эффекта заведомо непригодных методов. Так, например, Р. В. Войцеховским и А. М. Вовненко (1958) был для этой цели использован метод хингидронного электрода, причем даже при измерениях в щелочных растворах. Подобные источники ошибок устраняются применением стеклянного электрода для измерения рН. Реальным же является основное затруднение, заключающееся в слабой забуференности многих изучаемых систем в отношении водородных ионов.

Более отчетливо проявляется суспензионный эффект при измерениях величины не рН, а рNa, которые стали возможны в последнее время благодаря применению стеклянных электродов с натриевой функцией (Шульц, 1953; Крюков, Шульц, Горемыкин, 1955). Поскольку концентрация ионов натрия в интересующих нас системах обычно значительно выше и стабильнее, чем концентрация водородных ионов, эти измерения могут быть выполнены с большей точностью и позволяют более надежно установить предельные условия возникновения суспензионного эффекта и аналогичных ему явлений.

Одновременно представляется возможность правильной оценки результатов измерений величин рН в подобных системах.

Измерения величин рNa мы производили при исследовании собственно суспензионного эффекта — при отстаивании суспензий, а также при выделении растворов из гелей путем центрифугирования или отпрессовывания.

В качестве объектов служили глины различного минералогического состава, как естественные, так и переведенные в натриевую форму и замещенные с растворами хлористого натрия различной концентрации, катиониты, подготовленные таким же образом, а также различные природные илы и почвы.

Таблица 9

Результаты измерений э.д.с. цепей из каломельных и стеклянных электродов с водородной и натриевой функцией в отстоявшихся суспензиях

Объект	Функция стеклянного электрода	E_I	E_{II}		E_{III}		E_{IV}		E_V		E_{VI}		Значения фазовых потенциалов отстой—осадок, вычисленные из соотношений					
		стеклянный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E + E_{\phi} - E_{ос}$	каломельный электрод—отстой—стеклянный электрод $-E_{от}$		каломельный электрод—осадок—стеклянный электрод $-E_{ос}$		каломельный электрод—отстой—осадок—стеклянный электрод $E_{\phi} - E_{ос}$		каломельный электрод—отстой—стеклянный электрод $-E_{\phi} - E_{от}$		каломельный электрод—отстой—осадок—каломельный электрод E_{ϕ}		$E_{\phi} - E_{IV} = E_{III}$	$E_{\phi} = E_{II} - E_V$	$E_{\phi} = 1/2 (E_{IV} - E_V + E_{II} - E_{III})$	$E_{\phi} = E_{IV} - E_V - E_I$	$E_{\phi} = E_{II} - E_{III}$	$E_{\phi} = E_{IV} - E_{III}$
Суспензия катионита КУ-2 в воде	Водородная	<i>мв</i>	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>
		+6	+283	6,89	+151	4,54	+287	6,95	+150	4,54	+132	+136	+133	+134	+131	+132	+137	
	Натриевая	<i>мв</i>	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>	<i>мв</i>
		+5	+106	3,46	-27	1,30	+106	3,46	-25	1,33	+132	+133	+131	+132	+125	+133	+131	
Суспензия катионита КУ-2 в 0,001 н. растворе NaCl	Водородная	<i>мв</i>	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH	<i>мв</i>	pH								
		+5	+241	6,15	+157	4,67	+239	6,11	+154	4,61	+85	+82	+87	+84	+80	+84	+85	
	Натриевая	<i>мв</i>	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa	<i>мв</i>	pNa								
		+5	+54	2,73	-28	1,27	+54	2,73	-29	1,26	+85	+82	+83	+82	+78	+82	+83	

В табл. 9 приводятся результаты измерений э.д.с. различных цепей в отстоявшихся суспензиях катионита КУ-2, взятого в Na-форме. Опыт был поставлен аналогично предыдущему (см. табл. 8) с тем дополнением, что, кроме каломельных и стеклянных электродов с водородной функцией, в отстой и осадок были помещены также стеклянные электроды с натриевой функцией.

В данном случае суспензионный эффект проявляется практически одинаково как в отношении водородных ионов, так и в отношении ионов натрия. Величины фазовых потенциалов, вычисленные описанным выше способом из измерений э.д.с. различных ячеек (последние столбцы таблицы), близки между собой. Это находится в соответствии с требованиями теории мембранного равновесия.

Стеклянные электроды с натриевой функцией расширяют возможности исследования условий равновесия между растворами и гелями, возникающих при центрифугировании или при отпрессовывании. Применяя копьеобразную форму стеклянных электродов с натриевой функцией (Крюков,

Таблица 10

Сравнение величин рNa и pH в пастах и в центрифугатах

Объект	Концентрация NaCl, н.	Стеклянный Na-электрод						Стеклянный H-электрод					
		раствор		паста		Δ мв		раствор		паста		Δ мв	
		мв	pNa	мв	pNa		pNa	мв	pH	мв	pH		pH
Каолин, Na-форма	0,5	80	0,37	80	0,37	0	0,00	-200	5,30	-191	5,15	-9	-0,15
	0,1	38	1,07	38	1,07	0	0,00	-235	5,90	-221	5,66	-14	-0,24
	0,05	21	1,35	21	1,35	0	0,00	-249	6,14	-239	5,97	-10	-0,17
	0,01	-12	1,91	-12	1,91	0	0,00	-275	6,60	-273	6,56	-2	-0,04
Аскангель, Na-форма	0,5	74	0,49	74	0,49	0	0,00	—	—	-211	5,36	—	—
	0,1	38	1,07	37	1,05	1	-0,02	-248	6,00	-230	5,69	-18	0,31
	0,05	24	1,29	24	1,29	0	0,00	-248	6,00	-235	5,77	-13	0,23
	0,01	-8	1,87	+4	1,65	-12	-0,22	—	—	-255	—	—	—

Таблица 11

Величины рNa в пастах и в центрифугатах

Объект	Концентрация NaCl, н.	Раствор		Паста		Δ мв	Δ рNa
		мв	pNa	мв	pNa		
Катионит КУ-2 в Na-форме	1,0	+104	0,05	+104	0,05	0	0,00
То же	0,1	+43	1,03	+50	0,90	-7	-0,13
»	0,01	-14	1,99	+17	1,46	-31	0,53
»	0,001	-40	2,92	+3	1,68	-73	-1,24
Аскангель	Не добавлялось	-12	1,68	+23	1,18	-35	-0,50
Бентонит	То же	+39	1,16	+39	1,16	0	0,00
Ил Охотского моря	»	+70	0,31	+70	0,31	0	0,00
Азовского	»	+55	0,82	+55	0,82	0	0,00
карачайингский	»	+38	0,94	+38	0,94	0	0,00
Ханского озера	»	+81	0,38	+81	0,38	0	0,00
Маньчжского	»	+60	0,74	+60	0,74	0	0,00
Солоней среднестолбчатый:							
Гор. 0—12 см	»	-52	2,47	-52	2,47	0	0,00
Гор. 12—26 см	»	+27	1,11	+27	1,11	0	0,00
Гор. 26—32 см	»	+34	0,99	+34	0,99	0	0,00
Гор. 210—240 см	»	+37	0,94	+37	0,94	0	0,00

Сочесанов, 1954), можно производить измерения величины pNa в довольно плотных гелях, таких, какие получаются после центрифугирования или применяются в опытах по исследованию процесса отпрессовывания растворов. Одновременное измерение величины pNa выделяемого раствора позволяет установить, проявляется ли в данном случае неравномерность в распределении электролита.

Применение стеклянных электродов с водородной функцией для таких же измерений обычно дает менее надежные результаты, по-видимому, вследствие того, что соотношения величин pH определяются не только условиями доппановского равновесия между гелем и раствором, но и другими, чисто химическими факторами*.

Для выделения растворов центрифугированием применялись описанные нами выше (см. рис. 9) центрифужные пробирки с перфорированным дном и поддонником, в который собирался раствор. Центрифугирование производилось при 6000 об/мин, что было равноценно применению давления около 20 $кг/см^2$.

Результаты определения величин pNa в кашницах (пастах) и в центрифугатах для Na -каолина и Na -аскангеля, замешанных на растворах $NaCl$ различной концентрации, приведены в табл. 10. Здесь же даны величины pH , измеренные в тех же условиях.

Показательно, что по измерениям величин pNa вырисовывается совершенно определенная картина; во всех случаях, за исключением опыта с аскангелем при минимальной концентрации $NaCl$, величины pNa в пастах и в выделенных из них растворах совпадают между собой с большой точностью. С другой стороны, соответствующие величины pH во всех опытах существенно различаются, причем эти различия не носят закономерного характера, за исключением того, что в пастах величина pH всюду ниже, чем в растворах. Это подтверждает справедливость высказанных выше соображений относительно преимуществ применения стеклянных электродов с натриевой функцией для характеристики условий возникновения равновесий доппановского типа.

В табл. 11 приводятся результаты аналогичных измерений величин pNa для различных других объектов: катионита КУ-2, аскангеля и огланлинского бентонита с естественным содержанием солей, морских и озерных илов и нескольких образцов почв.

Все приведенные результаты показывают, что различия между величинами pNa в гелях и в центрифугатах (а также отстоях**) возникают только для объектов, обладающих особенно высокими гидрофильностью и обменной адсорбционной способностью и лишь при невысокой концентрации электролита.

Однако этими опытами еще окончательно не решается непосредственно интересующий нас вопрос о возможности и условиях возникновения эффекта, аналогичного суспензионному, при выделении растворов из гелей путем отжимания. Дело в том, что при применении значительных давлений концентрация коллоидного вещества в отжимаемом геле становится значительно большей, чем в осадке после отстаивания или центрифугирования. Это может привести к возникновению равновесия типа Доннана даже при значительной концентрации раствора. Можно предположить, что такого рода эффектом вызывается наблюдавшееся нами изменение состава растворов при отпрессовывании. Дополнительным подтверждением этому являются

* Вероятно, прав был Маршалл (1950), полагавший, что наблюдаемые очень низкие значения pH в осадках H -катионитов могут быть вызваны явлением гидролиза.

** Мы не приводим здесь всех имеющихся у нас данных, частично уже опубликованных (Крюков, Комарова, 1956; Крюков, 1959).

Изменение рNa и рН растворов, отжимаемых из бентонита

№ фракции	—	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вес фракции, г	—	8,93	34,4	10,3	3,66	5,50	4,66	6,36	7,77	6,38
Давление, кг/см ²	—	1	2	3	4	8	9,5	29	625	3046
рNa	1,16*	1,14	1,16	1,18	1,12	1,12	1,12	1,14	1,25	1,58
рН	—	6,13	6,99	6,93	7,42	7,60	7,48	7,79	—	6,87

* Величина рNa в геле до отжатия.

результаты измерений величин рNa в гелях и в отжатых из них растворах, пример которых приведен в табл. 12. Здесь даны величины рNa, измеренные непосредственно в геле бентонита и в последовательно выделенных из него фракциях раствора*. В основном объеме выделенного раствора величины рNa совпадают со значениями, полученными для исходного геля, но в последних фракциях происходит значительное изменение рNa, находящееся в соответствии с результатами аналитического определения в этих фракциях.

В табл. 12 приведены также величины рН, измеренные в последовательных фракциях раствора. Закономерных изменений этих величин не наблюдается, они отражают, по-видимому, случайные изменения растворов, связанные с их слабой забуференностью, что еще раз подтверждает преимущество применения стеклянных электродов с натриевой функцией для изучения рассматриваемых явлений.

Фазовые потенциалы, возникающие при отпрессовывании растворов

Еще более убедительным подтверждением вероятности наших предположений было бы обнаружение разности потенциалов между отжимаемым гелем и выделяемым раствором, которая должна возникать, если наблюдаемое изменение концентрации имеет природу мембранного равновесия Доннана.

Для этого необходимо было осуществить в процессе отжимания электролитическое соединение геля и выделяемого раствора со вспомогательными полуэлементами, причем основная трудность заключалась в том, что полуэлемент, помещаемый внутри прибора для отпрессовывания, должен был выдерживать высокое давление. Эта конструктивная задача была решена в приборе, изображенном на рис. 34 (Крюков, Жучкова, 1962). Его основные части — цилиндр, в котором помещается отжимаемый гель, поршень, передающий давление, и подставка с каналом для выхода раствора — изготовлены из плексигласа. Для упрочнения на цилиндр из плексигласа надет стальной цилиндр. Внутренний вспомогательный полуэлемент помещается в канале поршня. Он представляет собой серебряный электрод, контакти-

* Основные результаты этого опыта (состав растворов по фракциям) были приведены на рис. 22.

рующийся с каолином, смешанным с хлористым серебром и пропитанным насыщенным раствором хлористого калия. Предварительно избыток раствора из этого полуэлемента отжимается под давлением, превышающим применяемое в дальнейшем рабочее давление. При этой операции в цилиндр

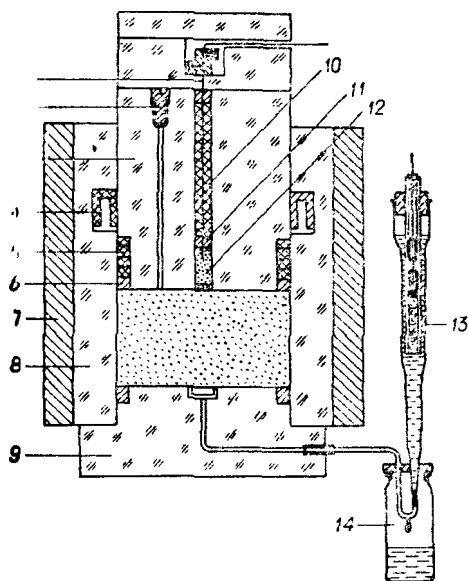


Рис. 34. Схема прибора для исследования эффекта отпрессовывания.

1 — серебряная проволока; 2 — пробка для выпуска воздуха; 3 — поршень; 4 — манжет; 5 — фторопласт; 6 — силиконовая резина; 7 — стальной цилиндр; 8 — цилиндр из оргстекла; 9 — подставка; 10 — полиэтилен; 11 — силиконовая резина; 12 — каолин с AgCl , пропитанный раствором KCl ; 13 — каломельный полуэлемент; 14 — приемник.

рая, как показал опыт, не зависит от давления, применявшегося в опытах.

Отпрессовывание растворов производилось вначале с помощью рычажного, а затем гидравлического пресса. Выделявшийся раствор собирался по фракциям, соответствующим определенным ступеням давления. Максимальное давление, достигавшееся в описанном приборе, составляло 400 кг/см^2 . В некоторых опытах применялся другой прибор, меньших размеров и изготовленный из более прочной пластмассы — игелита, — выдерживавший давление до 800 кг/см^2 .

Мы приведем здесь (рис. 35) результаты одного только опыта — измерения потенциалов и определения концентрации отжимаемых растворов для катионита КУ-2, пропитанного 1 н. раствором хлористого натрия. Связь между изменениями обеих величин выявляется совершенно отчетливо: резкое падение концентрации отжимаемого раствора и возникновение значительной разности потенциалов наступают одновременно. В то же время обычный суспензионный эффект для катионита КУ-2 при такой же концентрации раствора отсутствовал (см. табл. 10).

Аналогичные данные получены и в опытах с менее концентрированными растворами NaCl . При этом и величина потенциала, и концентрация раствора менялись более значительно: в опыте с 0,01 н. раствором NaCl величина потенциала превышала 200 мв. В опыте с анионитом ЭДЭ-10 возникающие потенциалы имели обратный знак, что согласуется с требованиями теории мембранного равновесия.

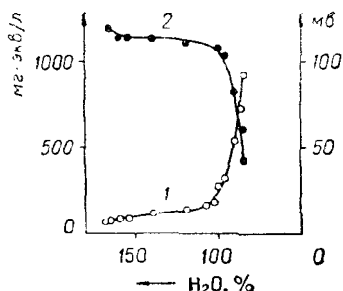


Рис. 35. Изменение потенциала (1) и концентрации раствора (2) при отжимании из катионита КУ-2, пропитанного 1 н. раствором NaCl .

помещается каолин, пропитанный насыщенным раствором хлористого калия. Оставшийся в каолине раствор имеет концентрацию близкую к исходной и нормально выполняет функцию электролитического соединения. Второй обычный каломельный полуэлемент контактирует с вытекающим раствором. В процессе такой подготовки внутреннего полуэлемента определяется исходная разность потенциалов между двумя полуэлементами, кото-

Приведенные данные указывают на сходство явлений, наблюдаемых при отпрессовывании растворов и оседании суспензий. Вместе с тем эффект отпрессовывания проявляется в значительно большей степени, чем суспензионный эффект, и при более высокой концентрации электролита. Он заключается не только в возникновении фазового потенциала между гелем и раствором, но и в непосредственно наблюдаемом изменении концентрации выделяемого раствора. Все это позволяет трактовать оба эффекта с позиций теории мембранного равновесия Доннана, причем с большей убедительностью, чем это делалось на основании прежних наблюдений собственно суспензионного эффекта. Что же касается теории суспензионного эффекта, предложенной Иени и др., то она не объясняет изменений концентрации выделяемых растворов и не может описать наблюдаемые нами явления в целом.

Значение мембранного равновесия в реальных системах

Нам остается выяснить еще один весьма важный вопрос, от решения которого в значительной степени зависит интерпретация данных, получаемых при исследовании почвенных, иловых и горных растворов. Необходимо установить, возникает ли состояние мембранного равновесия только в процессе выделения растворов и является, таким образом, артефактом или же оно существует в системе до разделения в качестве конкретной формы естественной неоднородности раствора.

Этот вопрос часто возникает при установлении роли мембранного равновесия и суспензионного эффекта в коллоидных системах и связывается при этом с задачей сопоставления интермицеллярной жидкости и ультрафильтрата. Именно в таком аспекте были проведены наиболее значительные работы по применению теории мембранного равновесия при ультрафильтрации и центрифугированию коллоидных растворов А. И. Рабиновичем, П. С. Васильевым и Т. В. Гатовской (1935, 1936). Ими было показано, что изменение состава растворов при ультрафильтрации положительных и отрицательных золей согласуется с требованиями теории мембранного равновесия Доннана и может рассматриваться как результат установления мембранного равновесия между интермицеллярной жидкостью и ультрафильтратом. Однако в более общем случае, и особенно при высокой концентрации коллоидного вещества, остается открытым вопрос, является ли выделяемый при ультрафильтрации (или каким-либо другим способом) раствор интермицеллярной жидкостью, измененной только в самом процессе ультрафильтрации, или же в золе (геле) не существовало жидкости вне сферы влияния мицелл или макромолекул и изменение состава раствора при ультрафильтрации отражает неоднородность мицеллярного раствора?

В обычной теории суспензионного эффекта вопрос о состоянии и роли мицеллярного раствора не рассматривается. Коллоидная система представляется состоящей из заряженных коллоидных частиц и однородной интермицеллярной жидкости, содержащей ионы электролита, часть которых является компенсирующими.

На основе такой модели был рассмотрен, в частности, процесс ультрафильтрации в теоретической работе М. Темкина (1938). В ней были заданы идеальные условия установления равновесия между золей и ультрафильтратом: достаточная медленность процесса при интенсивном перемешивании золя и непрерывном отделении ультрафильтрата. Экспериментально этот процесс не был осуществлен, но расчет показал, что возникновение мембранного распределения именно в самом процессе ультрафильтрации должно привести к столь значительному падению концентрации ультрафильтрата, что после отделения известной доли раствора он будет уже полностью ли-

нии электролита. Таким образом, ожидаемый эффект должен быть в конечном счете таким же, какой мы наблюдаем при отжимании растворов из глин и других ионообменных материалов.

Однако это сходство является только внешним, так как условия, положенные М. Темкиным в основу расчетов, не соответствуют механизму отжимания растворов в наших опытах. Главное различие заключается в том, что при отжимании в геле не только не осуществляется перемешивание, но и практически совершенно исключается диффузия и конвекция. Поэтому установление в каждый данный момент равновесия на границе между гелем и раствором, отвечающего всему объему геля, невозможно.

Вместе с тем эффекты, которые мы хотим характеризовать как проявление мембранного равновесия Доннана, возникают одновременно с отделением раствора от остальной части системы. Примером этому может служить рассмотренное выше возникновение «мембранного потенциала» на границе между отстоем и осадком при оседании суспензий одновременно с образованием фазы осадка, а также возникновение потенциала и изменение концентрации при отпрессовывании раствора из гелей.

Эти явления служат доказательством того, что неравномерное распределение электролитов существует в самих гелях и что часто при отжимании последовательно выделяются части раствора, связанные в гелях с различной энергией и имеющие неоднородный состав. Убедительным подтверждением этому, по существу, только детализирующим известное представление о неравновесном объеме в коллоидных системах, является эффект повышения концентрации в первых порциях отжимов по сравнению со средней, рассчитанной из представления о равномерном распределении растворенных веществ. При этом существенно то, что при достаточно высокой концентрации электролита состав первых фракций одинаков, тогда как, если бы при отжимании устанавливалось равновесие по схеме, рассмотренной М. Темкиным, уменьшение концентрации раствора наблюдалось бы уже вначале.

Вопрос относительно применимости теории мембранного равновесия Доннана к так называемым микродоннановским системам — к распределению ионов внутри дисперсных систем между коллоидными частицами (внутренней фазой) и интермицеллярной жидкостью (внешней фазой) — является спорным, хотя во многих работах, в частности в трудах Маттсона (1938), представления о равновесии типа Доннана распространяются и на такие системы. Обсуждению этого вопроса была посвящена специальная дискуссия на Международном конгрессе почвоведов в Париже (Overstreet, Babcock, 1956) в связи с тем значением, которое приобрело уточнение представлений об активностях ионов в почвенных системах для разработки теории минерального питания растений.

Во всяком случае, несомненно, что подобные системы не являются классическими системами Доннана и при их изучении не должны исключаться и другие подходы к исследованию распределения в них электролитов, в частности основанные на конкретных представлениях относительно строения двойного диффузного слоя. Однако для разработки теории явлений, связанных с выделением растворов из подобных систем, еще не исчерпаны возможности развития классических представлений, основанных на теории Доннана и применении новых экспериментальных методов исследования, подобных описанным нами.

Что же касается перспектив разработки количественной теории явлений, то можно сослаться на высказывание Китченера (1962, стр. 124), рассмотревшего попытки количественной интерпретации явлений, относящихся к равновесиям Доннана, с учетом взаимодействия двойных слоев и структуры полиэлектролитов: «Пока вопрос о том, можно ли упростить задачи настолько, чтобы расчет был полезен или математические трудности не

удастся преодолеть, остается открытым. Это центральная проблема физической химии ионообменных смол».

Все же полученные нами данные об изменениях состава растворов, отжимаемых из глин и других гелей, и об условиях возникновения потенциалов при отпрессовывании растворов и оседании суспензий вносят некоторую ясность в вопрос о состоянии растворов в горных породах, почвах, илах и других подобных системах. Основные выводы можно сформулировать, рассматривая вопрос относительно применения к ним понятия о фазе.

В такого рода дисперсных системах можно различить две водные фазы.

Одна — внешняя — является свободным, интермицеллярным раствором, однородным по составу и имеющим концентрацию, повышенную по отношению к средней концентрации всего раствора. При отделении этой части раствора от остальной системы не возникает разности потенциалов, величины pH и pNa в отстое (центрифугате, отжиме) и в осадке (отжатом геле) одинаковы. В пределах этой части раствора состав последовательно выделяемых фракций одинаков.

Другая фаза (точнее, система фаз)—внутренняя—является связанной с поверхностью частиц или с макромолекулами и может рассматриваться как входящая в состав мицелл. Эта часть системы по составу неоднородна: концентрация падает в каждом элементе системы от периферии к центру. Для систем, близких по характеру к высокомолекулярным гелям, значительная часть влаги лишена растворенных веществ и является, по-видимому, связанной с активными группами макромолекул. При отделении внутренней части раствора с самого начала наблюдается возникновение суспензионного или аналогичного ему эффекта и уменьшение концентрации последовательных фракций, причем возможно выделение и совершенно чистой воды. Однако основная масса лишенной электролитов воды практически не может быть отжата.

Эти представления могут быть использованы как в методическом аспекте, так и при рассмотрении состояния и условий изменения природных растворов, пропитывающих почвы, илы и горные породы. В частности, они содержат критерий, позволяющий установить возможность исследования растворов непосредственно во влажных почвах и илах без их выделения. В таких объектах суспензионный эффект большей частью отсутствует, и разработка системы измерений активностей ионов с помощью стеклянных и мембранных электродов со специфической функцией в растворах *in situ* является уже сейчас разрешимой задачей*.

Возможность применения этих представлений для объяснения некоторых природных явлений будет рассмотрена в следующих главах.

О РОЛИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Объяснение причин, вызывающих изменение концентрации растворов при их отжимании из горных пород, почв и илов, является, естественно, очень важным моментом прежде всего в методическом отношении, так как оно должно дать ответ на вопрос, отражают ли эти изменения естественную неоднородность растворов или же возникают только в процессе выделения?

Весьма важно также установить роль различных факторов в изменении концентрации растворов при их отжимании из пород или при прожимании через породы в природных условиях, особенно в происхождении высокоминерализованных подземных вод.

В связи с этим необходимо обратить внимание на широкое привлечение для объяснения такого рода изменений как в методическом, так и в гео-

* Кроме цитированных ранее работ, см. также: Eisenman, 1967.

логическом аспектах так называемого фильтрационного, или, точнее, солевого, или ионофильтрационного эффекта. Именно этому эффекту часто придается значение как фактору, искажающему состав растворов при их разделении отжиманием, и как основному механизму формирования рассольных глубинных вод.

Явление задержки низкомолекулярных солей, таких как хлористый натрий, при прожимании их растворов через коллодиевые или целлофановые мембраны, известно уже из относительно давних работ Эршлера (Erschler, 1934), Мак Бэна и Стюэра (McBain, Stuewer, 1936) и более поздних Траутманна и Амбарда (Trautmann, Ambard, 1952) и др.

В последнее время интерес к этому явлению значительно возрос главным образом в связи с его практическим применением для обессоливания морской воды (Spiegler, 1966; Glueckauf, 1966).

В геологическую литературу представления о такого рода солевом фильтрационном эффекте были впервые введены Д. С. Коржинским (1947) при разработке им теории концентрирования и разделения компонентов минералообразующих растворов и Де Ситтером (De Sitter, 1947) для объяснения происхождения нефтяных рассольных вод. При этом, хотя Д. С. Коржинский развил свою теорию, ссылаясь на работу Эршлера, им не была установлена возможность проведения аналогии между сложными природными процессами изменения растворов при прохождении их через породы и явлением задержки электролита на искусственной мембране в условиях лабораторного опыта. Также не была обоснована экспериментальными данными и гипотеза Де Ситтера.

Тем не менее высказанные предположения привлекли внимание и ими стали широко пользоваться.

В дальнейшем, независимо от этих первоначальных идей, Мак Кельвеем, Шпиглером и Уилли (McKelvey, Spiegler, Wyllie, 1958, 1959), а также Мак Кельвеем и Мильном (McKelvey, Milne, 1962) были проведены экспериментальные исследования, значительно уточнившие условия проявления фильтрационного эффекта, обнаруженного ими, в частности, и при фильтрации растворов солей через мембраны из глин. Однако и до сих пор в литературе нет полной ясности, можно ли использовать простые представления относительно фильтрационного эффекта для объяснения реальных процессов.

Следует, прежде всего, остановиться на ряде высказываний, касающихся методической стороны проблемы.

В. В. Красинцева (1951), ссылаясь на цитированную работу Д. С. Коржинского, а также на работу Л. Н. Овчинникова и В. Г. Максенова (1949), обнаруживших уменьшение концентрации растворов при фильтрации через колонки из песка, высказала предположение, что наблюдавшееся ею при выделении из глинистых пород уменьшение концентрации растворов объясняется задержкой солей уплотняемой породой, действующей как фильтр.

Н. М. Страхов и Э. С. Залманзон (1957) в руководстве «Методы изучения осадочных пород», оценивая возможности исследования находящихся в породах растворов, дали отрицательную характеристику методу отпрессовывания, также ссылаясь на упомянутую работу Д. С. Коржинского.

Энгельгардт и Гайда (Engelhardt, Gaida, 1963) привлекли фильтрационный эффект для объяснения явления, наблюдавшегося ими в одной серии опытов с монтмориллонитовой глиной при отжимании в интервале давлений от 30 до 3200 атм, а именно — небольшого увеличения концентрации раствора в конце процесса отжатия, когда пористость становилась ниже 30%. В то же время при меньших степенях уплотнения (как в этой серии опытов, так и в других, проводившихся этими авторами при давлениях до 800 атм) наблюдалось обычное уменьшение концентрации раство-

ров. Однако данные, полученные при максимальных степенях уплотнения, не могут быть непосредственно сопоставлены с остальными результатами. Дело в том, что в этих опытах (и только в них) определялась и представлялась на графиках концентрация, относившаяся не к выделенным фракциям раствора, а к раствору, оставшемуся в глине. При этом указывалось на то, что при максимальных давлениях порции раствора были слишком малы для точного анализа.

Что же касается концентрации выделяемого раствора, то Энгельгардт и Гайда подтвердили своими опытами ее уменьшение по мере отжимания и объяснили этот эффект тем, что сначала выделяется свободный раствор, а затем раствор, все более обедненный электролитами, — из слоев, непосредственно прилегающих к глинистым частицам, т. е., по существу, так же, как его объясняем мы.

Окончательные выводы из опытов, показавших некоторое увеличение концентрации остающегося в глине раствора, трудно сделать ввиду неясности некоторых деталей в условиях проведения опытов. Возможно, что обнаруженный эффект объясняется не только задержкой ионов, а еще и тем, что запаздывает выделение некоторой относительно более концентрированной части неоднородного раствора из-за плохой водопроницаемости ближайших к выходу и более уплотненных слоев глины. Следует также иметь в виду, что абсолютное количество задержанного электролита настолько мало, что оно не может в сколько-нибудь существенной степени сбалансировать наблюдаемое уменьшение концентрации выделяемого раствора.

Недавно Дегенс и Чилингар (Degens, Chilingar, 1967) также высказали мнение относительно возможности проявления эффекта ионной фильтрации при выделении растворов методом отпрессовывания в том случае, если применяется техника высоких давлений. Они предположили, в частности, что полученные в таких условиях для илов Черного моря данные, указывающие на понижение минерализации иловых растворов с глубиной, в действительности могут быть объяснены, по крайней мере частично, понижением концентрации растворов в процессе их отжимания. Авторами предлагается отдавать предпочтение данным, полученным методом центрифугирования, при применении которого, по их мнению, не обнаруживается изменения концентрации океанических иловых растворов по вертикали.

Однако можно показать, что наличие или отсутствие изменений в составе иловых растворов с глубиной в действительности зависит не от того, какой метод выделения растворов применяется, а от истории формирования осадков в данном бассейне. Что касается илов Черного моря, то О. В. Шишкиной (1968) специальными опытами было установлено, что в тех пределах давлений, которые ею использовались для выделения иловых растворов, состав их по мере выделения не изменялся. Таким образом, нет оснований сомневаться в том, что получаемые данные отражают естественную картину изменения концентрации растворов по вертикали. Это же относится и к глубоководным океаническим осадкам, при исследовании которых применение не только метода центрифугирования, но и отпрессовывания (Бруевич, 1957; Бруевич, Зайцева, 1960; Шишкина, 1966, и др.) не вызвало искусственных и не обнаруживало в данном случае естественных изменений концентрации иловых растворов.

Таким образом, в рассмотренных работах не содержится доказательство определяющей роли эффекта фильтрации ионов в наблюдаемом уменьшении концентрации последовательно отжимаемых фракций раствора. Только в работе Энгельгардта и Гайда имеется намек на весьма ограниченное проявление этого эффекта.

Некоторые наши опыты были поставлены со специальной целью — высчитать причины изменения концентрации растворов при их выделении,

Концентрации отжатого и оставшегося в геле раствора

Объект	Начальная влажность, % на сухое вещество	Остаточная влажность, % на сухое вещество	Максимальное давление, кг/см ²	Средняя концентрация отжатого раствора, м/л	Средняя концентрация оставшегося раствора, м/л
Аскангель	150,3	19,7	4530	1,07	0,192
Бентонит	97,1	16,4	8160	1,04	0,307
»	102,7	17,6	8160	0,109	0,059
»	101,0	23,2	8160	0,0118	0,0019
Каолин	33,2	3,24	8160	0,106	0,070
»	43,6	3,97	8160	0,011	0,0043
Силикагель	118,0	21,7	8160	0,012	0,0017
Катионит КУ-2	235,1	52,0	3425	0,98	0,0043
»	252,4	62,9	3425	0,10	0,0073

и в частности — роль в этом изменении эффекта ионной фильтрации.

Как нами было показано в предыдущем разделе, распределение электролитов при выделении растворов из гелей или суспензий подчиняется, во всяком случае в общих чертах, закономерностям, вытекающим из теории мембранного равновесия Доннана. Уже возникновение при отделении растворов мембранной разности потенциалов определенного знака и прямые измерения активностей ионов в растворе и в «коллоидной фазе» указывают на то, что выделенный раствор является более концентрированным, чем остающийся. Этим самым доказывается отсутствие в данных условиях эффекта ионной фильтрации.

Кроме того, нами был поставлен ряд опытов, давших возможность подсчитать баланс солей в процессе отжимания растворов. В таких опытах к объекту, предварительно очищенному длительным электродиализом от растворенных электролитов, добавлялось известное количество соли и определялось ее содержание в отжатом растворе. В некоторых опытах для контроля анализировался также оставшийся после отжимания раствор, извлекавшийся путем выщелачивания. В качестве электролита применялся хлористый натрий, и его концентрация оценивалась по содержанию ионов хлора. Все эти опыты также показали, что выделенный раствор более концентрированный, чем оставшийся. Некоторые из полученных данных приведены в табл. 13.

Отдельные наши опыты позволяют установить требования к методической постановке экспериментальных исследований явлений, описываемых как фильтрационный эффект.

Один из наших опытов был поставлен с целью сравнения с опытами Л. Н. Овчинникова и В. Г. Максенкова, обнаруживших фильтрационный эффект при пропускании растворов различных солей через трубки, наполненные молотым кварцевым песком.

В цитированной работе и в ряде других, аналогичных, исследуемые процессы неправильно рассматриваются как фильтрация, если иметь в виду точный смысл этого термина. При этом утрачивается представление о механизме и физико-химической природе разнообразных изменений в составе раствора и при его прохождении через пористую среду. Сюда относятся все те процессы, которые теперь принято рассматривать как хроматографические явления, включая адсорбцию, образование осадков и распределение ионов. Поскольку интересующие нас пористые среды гидрофильны, важное значение могут иметь процессы образования водных оболочек на их поверхности и распределение растворенных компонентов между свободной и связанной частями (фазами) раствора. Собственно фильтрация (отсеивание)

Таблица 14

Электропроводность раствора KCl, протекшего через колонку с кварцевым песком

№ фракции	Вес, г	Всего раствора, г	$\kappa \cdot 10^3$
Исходный раствор	—	—	1288
1	2,6	2,6	1283
2	2,8	5,4	1288
3	2,8	8,2	1287
4	2,6	10,8	1287
5	2,6	13,4	1287
6	2,7	16,1	1288
7	3,0	19,1	1288
8	2,9	22,0	1288
16	—	43,5	1288

Таблица 15

Электропроводность раствора KCl, протекшего через колонку со смесью кварцевого песка и каолина

№ фракции	Вес, г	Всего раствора, г	$\kappa \cdot 10^4$
Исходный раствор	—	—	886,5
1	0,77	0,77	6428
2	1,09	1,86	360,1
3	1,21	3,07	502,4
4	1,28	4,35	608,0
5	1,10	5,45	655,8
6	2,62	8,07	720,0
10	4,94	28,9	831,5
13	9,27	48,5	871,9
16	2,87	82,5	891,0

ионов, связанная с электрохимическими свойствами пористой среды, может проявляться только в частном случае — при наличии определенных условий.

При прохождении раствора через колонку с пористым материалом первым этапом является процесс смачивания и пропитки. Уже на этом этапе могут происходить изменения в составе раствора, которые обнаруживаются на втором этапе, когда этот раствор начинает вытекать из колонки, замещаясь новыми порциями раствора. Первоначальный, часто кратковременный, эффект изменения состава раствора и может быть принят за фильтрационный. На третьем этапе, когда взаимодействие раствора с находящимся в колонке материалом закончилось, вытекающий из колонки раствор не отличается от поступающего.

Все эти обстоятельства необходимо учитывать при постановке опытов по исследованию солевого фильтрационного эффекта, равно как и других эффектов, связанных с прохождением растворов через пористые среды.

Можно полагать, что эффект уменьшения концентрации раствора при прохождении через колонку с кварцевым песком, наблюдавшийся Л. Н. Овчинниковым и В. Е. Максеновым, связан не с «ситовым» действием песка, а с разбавлением раствора на этапе пропитки влагой, имевшейся в песке. Во всяком случае, необходимые в данном отношении условия постановки опытов не были оговорены, и им, по-видимому, не придавалось значения.

В поставленном нами опыте было обращено особенное внимание на подготовку кварцевого песка. После обработки соляной кислотой, тщательной отмывки дистиллированной водой и сушки песок загружался в трубку из стекла пирекс высотой 150 см и диаметром 2 см, где он дополнительно высушивался с помощью специальной печки, передвигавшейся по длине трубки. При этом через трубку пропусклся сухой воздух. После охлаждения песка сверху начинали приливать 0,1 н. раствор хлористого калия. Вытекающий снизу раствор собирался по фракциям, количество его определялось взвешиванием, а концентрация — измерением электропроводности с помощью установки, дающей точность 0,02%. Результаты этого опыта представлены в табл. 14.

Только первая фракция имеет несколько пониженную концентрацию раствора, равноценную добавлению к ней всего 0,01 мл воды, которая в таком количестве, видимо, все же осталась в песке. Концентрация раствора в остальных фракциях такова же, как и в исходном растворе. Таким образом,

в данных условиях никакого фильтрационного эффекта не обнаруживается, чего, собственно, и следовало ожидать.

При других условиях, когда происходит пропитка и просачивание раствора через не столь инертный материал, как кварц, например через глину, следует ожидать эффекта, противоположного фильтрационному, — увеличения концентрации раствора в первой фракции вследствие проявления эффекта А. В. Трофимова (1925, 1927) связывания воды гидрофильным материалом).

Такой опыт со смесью каолина с кварцевым песком, взятых в соотношении 6 : 1, поставленный нами так же, как и предыдущий, подтвердил проявление весьма значительного в данных условиях эффекта связывания воды (табл. 15). В первой фракции концентрация раствора значительно превосходит исходную, однако в последующих нескольких фракциях концентрация меньше исходной, очевидно, вследствие того, что на этом этапе замещается раствор, разбавленный водой, связанной из первой порции раствора, затем следует раствор, уже незначительно меняющий свою концентрацию при прохождении через колонку.

Результаты описанных экспериментов показывают, что солевой фильтрационный эффект — явление далеко не столь обычное и легко воспроизводимое, как это следовало из некоторых упомянутых выше публикаций. Для того чтобы его реализовать и выяснить возможность его проявления в лабораторных опытах или же в природных условиях, необходима совершенно иная постановка экспериментов.

В последнее время были выполнены исследования, в значительной мере приблизившие решение этой задачи, во всяком случае, уточнившие условия изменения концентрации растворов электролитов при прожимании их через различные мембраны.

Большая часть этих исследований была прямо или косвенно связана с проблемой, имеющей большое техническое значение, — применением ионной фильтрации (гиперфильтрации или обратного осмоса) для обессоливания соленых вод, и прежде всего морской воды. Однако уже при постановке этих исследований часто преследовался геологический интерес, действительно подтвердившийся использованием полученных данных для далеко идущих геологических интерпретаций.

Одно из первых исследований такого рода было выполнено Мак Кельве-ем, Шпиглером и Уилли (McKelvey, Spiegler, Wyllie, 1957). Оно имело предварительный характер и заключалось в определении изменения состава раствора хлористого натрия концентрации около 0,1 н. при прожимании его через катионитовую мембрану «Пермаплекс С—10»*. Эксперимент длился 45 дней. Давление над раствором составляло около 100 кг/см², но оно поддерживалось только в течение дневного времени, с чем, очевидно, был связан значительный разброс полученных данных. Было обнаружено уменьшение концентрации фильтрата, доходившее до 30%, однако в конце опыта концентрация приблизилась к исходной и даже несколько превысила ее.

Обнаруженный в этих опытах ионный фильтрационный эффект был незначителен и непостоянен, хотя сам факт задержки ионов был установлен.

Сходные результаты получены и нами в опыте, который был выполнен в условиях, более определенных в отношении постоянства величины давления, при котором производилось прожимание раствора. Использовался прибор для выделения растворов методом замещения (см. рис. 13, 14). В нижний цилиндр помещался слой катионита КУ-2 в Na-форме, пропитанный

* Исследованный образец мембраны оказался случайным, и полученные результаты не были воспроизведены с другими образцами той же марки.

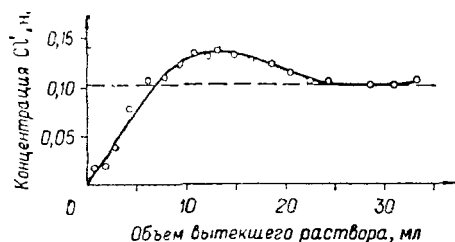


Рис. 36. Ионофильтрационный эффект на катионите КУ-2.

12,59 г при влажности 83,87% на сухое вещество и площади 7 см^2 , за 162 суток прошло 34,76 мл раствора. Изменение его концентрации показано на рис. 36.

Уменьшение концентрации наблюдалось только на первом этапе, когда объем выделившегося раствора почти точно соответствовал объему раствора, остававшегося в слое катионита после предварительного отжатия. Однако в следующих порциях раствора был обнаружен избыток ионов хлора по отношению к исходной концентрации (на рисунке пунктиром), причем планиметрирование соответствующих площадей показывает, что дефицит ионов хлора на первом этапе балансируется их избытком на втором этапе. На третьем этапе процесса концентрация выходящего раствора выравнивается с концентрацией исходного.

Первоначальное уменьшение концентрации выходящего раствора можно было бы объяснить тем, что на этом этапе происходит замещение оставшегося в катионите обедненного электролитом (после отжатия) раствора. Однако тот факт, что в следующих порциях обнаруживается избыток ионов хлора, указывает на то, что эффект задержки электролита, хотя и временный, в данных условиях имел место.

В последующих работах МакКельвея, Шпиглера и Уилли (McKelvey, Spiegler, Wyllie 1959), МакКельвея и Мильна (McKelvey, Milne, 1962) и Мильна, МакКельвея и Трумпа (Milne, McKelvey, Trump, 1964) ионный фильтрационный эффект исследовался более детально, и были найдены значительно более благоприятные условия, обеспечивающие его проявление в лабораторных экспериментах. Эти условия были уточнены также и в получивших значительное развитие работах по гиперфильтрации (обратному осмосу) в применении к обессоливанию морской воды, уже доведенных до промышленной реализации (Glueskauf, 1966; Johnson, Dresner, Kraus, 1966).

Были, прежде всего, найдены мембраны, обладающие нужными для технических целей свойствами: достаточно высокой проницаемостью для воды и малой — для электролитов. Однако выбор материалов для таких мембран ограничен. Практически используются мембраны из частично гидролизованного ацетата целлюлозы со строго определенной степенью ацетилирования. Среди мембран других типов только немногие, изготовленные из ионообменных смол, имеют удовлетворительные в практическом отношении показатели.

Данные относительно проявления ионноситового эффекта на мембранах минерального происхождения ограничиваются результатами лабораторных опытов, проведенных МакКельвеем и Мильном и МакКельвеем, Мильном и Трумпом на бентонитовой глине и глинистом сланце. Для них был обнаружен ситовой эффект, больший на бентонитовой глине, однако из полученных данных трудно сделать общий вывод относительно значения явления ионной фильтрации для природных объектов.

0,0102 н. раствором NaCl, и предварительно отжимался с помощью нижнего пресса под давлением 500 кг/см^2 , которое затем поддерживалось постоянным в течение всего опыта. После окончания процесса предварительного отжатия в верхний цилиндр помещался 0,0102 н. раствор NaCl и производилось его прожимание через слой катионита под постоянным давлением 213 кг/см^2 . Через катионит, вес которого после отжатия составлял

Вместе с тем лабораторными исследованиями, а также при разработке технологии обессоливания вод методом гиперфильтрации было установлено, что проявление ионноситового действия зависит не только от свойств мембраны, но и от ряда условий проведения процесса фильтрации.

Прежде всего, давление, под которым прожимается раствор через мембрану, должно быть достаточно велико для преодоления осмотического давления, действующего в обратном направлении, а также обеспечения достаточной скорости фильтрации.

Кроме того, непременным условием эффективности процесса гиперфильтрации является обновление раствора над мембраной для того, чтобы не происходило возрастания его концентрации, которое привело бы к увеличению прямого осмотического эффекта. Именно такое обмывание мембраны свежим раствором является обязательным условием нормального функционирования установок для обессоливания морской воды, и оно же было применено в лабораторных опытах, показавших значительный эффект ионной фильтрации на мембранах из бентонитовой глины.

Устройство, примененное Мильном, МакКельвеем и Трумпом для проведения таких опытов, показано на рис. 37. Слой глины сжимается между двумя пористыми дисками из монеля и двумя поршнями в стальном цилиндре с нейлоновым вкладышем. Раствор подается насосом под давлением от 140 до 700 кг/см^2 через боковой канал в верхнем поршне, выходит из стенки поршня ниже уплотняющих колец, поступает в пористый диск, движется, обмывая поверхность глины, к отверстию в торце поршня, откуда основная часть раствора выходит через вентиль, регулирующий скорость протекания и давление раствора. Другая часть раствора, проходящая через слой глины, поступает в находящийся под ним монелевый диск и выходит через канал в нижнем поршне. Скорость тока обмывающего раствора примерно в 30 раз больше скорости фильтрующегося раствора, хотя авторы указывают, что снижение этого отношения до трехкратного существенно не отражается на эффективности задержки ионов.

Относительное падение концентрации выходящего раствора уменьшается с увеличением исходной концентрации: для 0,5 н. раствора NaCl оно составляет 94% и для 4 н. — 66% (рис. 38).

Результаты этих исследований, с одной стороны, доказывают наличие эффекта гиперфильтрации на глинах, с другой—позволяют установить границы его проявления и возможностей истолкования на его основе интересных нас явлений.

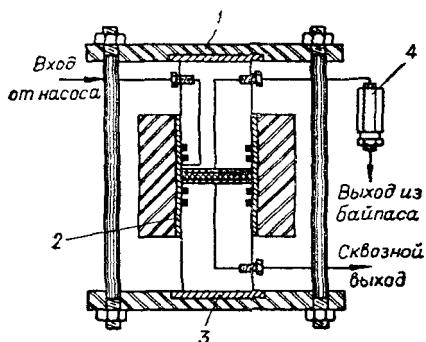


Рис. 37. Устройство для гиперфильтрации (по Мильну).

1 — скрепляющая рама; 2 — нейлон;
3 — бакелит; 4 — регулятор.

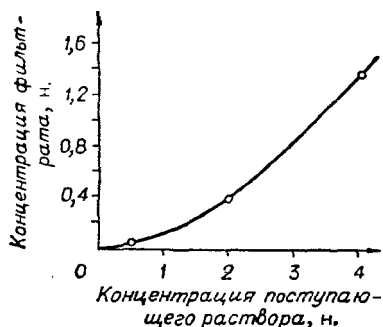


Рис. 38. Ионофильтрационный эффект на бентоните (опыт Мильна).

Следует прежде всего указать на то, что характер и условия изменения концентрации растворов в описанных опытах и при отжимании растворов из глин значительно отличаются, и это лишний раз подтверждает невозможность отождествления обоих эффектов при оценке с методической стороны явлений, связанных с выделением растворов. Эти различия сходны с теми, которые мы обсуждали (стр. 160), сравнивая идеальные условия возникновения мембранного равновесия при ультрафильтрации коллоидных растворов и условия, имеющиеся при выделении растворов из гелей отжиманием.

Наиболее существенные ограничения следует внести в представления о роли ионноситового эффекта в формировании высокоминерализованных подземных вод. Такого рода предположения высказывались при постановке экспериментальных исследований по гиперфильтрации на глинистых и других материалах и, таким образом, поддерживали ранее выдвигавшиеся гипотезы относительно значения фильтрационного эффекта.

Представления относительно роли ионной фильтрации в формировании рассольных подземных вод неоднократно использовались в работах геологического направления: Бреденхофта и др. (Bredenhoeft et al., 1963), Энгельгардта (Engelhardt, 1961, 1964), Энгельгардта и Гайда (I. c.), Дегенса и Чилингара (Degens, Chilingar, 1967), Вайта (White, 1965), Дегенса (1967). Однако существует некоторая несогласованность между результатами лабораторных экспериментов и геологическими выводами, которые из них делаются.

Прежде всего, необходимо иметь в виду, что процессу обратного осмоса (гиперфильтрации) всегда потенциально противостоит процесс прямого осмоса и что если для осуществления обычного осмоса достаточно наличия полупроницаемой мембраны и разницы концентраций раствора по обе ее стороны, то для обратного осмоса требуется еще приложение избыточного гидростатического давления со стороны фильтрующегося раствора.

Следует отметить, что роль прямого осмоса в динамике природных растворов обычно недооценивается. Вместе с тем, как показали Мокеди и Лоу (Mokady, Low, 1968), осмотический ток воды в слоях глин, обусловленный градиентом солености, может более чем в 200 раз превышать по скорости диффузию ионов.

В описанных лабораторных опытах Мак Кельвея и др. растворы прожимались через мембрану под давлением до 700 кг/см^2 , намного превышавшим их собственное осмотическое давление. При промышленном обессоливании морской воды, имеющей осмотическое давление около 25 атм, применялось давление 60—100 атм.

Очевидно, что такого же порядка градиенты давлений необходимы и для осуществления обратного осмоса в природной обстановке — в пачках пород, содержащих глинистые «мембраны». Однако реальная возможность существования таких условий является сомнительной. На это обстоятельство недавно обратили внимание также Манхейм и Хорн (Manheim, Horn, 1968), ссылаясь на наблюдения Диккея и др. (Dickey et al., 1968), согласно которым даже в зонах аномально высокого давления градиент не превышает $0,1 \text{ бар/м}$.

Второе важное обстоятельство заключается в том, что эффективность процесса гиперфильтрации в лабораторных (и промышленных) условиях обеспечивается быстрой сменой раствора над мембраной. Задержка раствора приводит к его концентрированию и, в конечном счете, к прекращению процесса гиперфильтрации. Необходимость наличия в природной обстановке условий гиперфильтрации, благоприятных в этом отношении, также не принималась во внимание.

Следует отметить, что в большинстве цитированных выше работ предположения относительно роли обратного осмоса в формировании высокоми-

нерализованных вод высказывались в самой общей форме, без указания на конкретные примеры проявления этого процесса в природных условиях. Только в цитированной выше работе Бреденхофта и др. рассматривается схема определенного бассейна и предлагается математическая модель процесса концентрирования подземных вод по мере движения от области выхода водоносных слоев на дневную поверхность в глубь бассейна. Однако эта модель является упрощенной, не учитывающей роли разнообразных факторов формирования состава вод, могущих проявляться при их движении на расстояние, достигающее для Иллинойского бассейна, который был взят в качестве примера, 450 миль. В связи с этим она подверглась критике со стороны Риттенхауза (Rittenhouse, 1964), указавшего на то, что не принимались во внимание различия в химическом составе вод, поступавших в область питания и сформированных на глубине. Если, пишет он, «в зоне питания помещают, главным образом, яблоки, а в подземных горизонтах находят большей частью апельсины, то величина общей концентрации не имеет значения, и модель может быть неприемлема». При этом, очевидно, имелось в виду то, что поверхностные пресные воды, концентрирование которых допускалось, имеют гидрокарбонатный состав, а рассолы — хлоридный.

Таким образом, в настоящее время отсутствуют какие-либо доказательства участия обратного осмоса в образовании подземных рассолов, равно как и доказательства существования обессоленных вод, образовавшихся в процессе гиперфльтрации.

Роль любого физико-химического процесса в формировании состава подземных вод может быть оценена лишь на фоне реальной картины их распределения в породах, слагающих как водоносные, так и водоупорные горизонты, т. е. на основании данных относительно состава соответствующих горных растворов. Однако действительное распределение горных растворов в толще осадочных пород, примеры которого будут даны в дальнейшем изложении, не дает доказательств геологического значения явления обратного осмоса.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСИЙ

При физико-химическом изучении процессов формирования состава глубинных подземных вод необходимо учитывать влияние факторов, роль которых почти не проявляется в генезисе состава поверхностных вод. Это — высокое давление, достигающее даже в пределах осадочной толщи нескольких тысяч килограммов на квадратный сантиметр, и высокая температура, часто превышающая в подземных водах 100°. Естественно, что эти особенности состояния относятся также к основной форме нахождения подземных вод — к горным растворам.

Давление оказывает существенное влияние как на состояние равновесий в самих подземных водах, так и на равновесия между водами и горными породами, прежде всего, на растворимость минералов, содержащихся в породах.

Высокое давление, применяемое при выделении горных, а также почвенных и иловых растворов, может изменить условия равновесия и состав растворов, чем определяется методическое значение вопроса. Изменение растворимости породообразующих минералов может отразиться на составе выделяемых растворов в очень различной степени в зависимости от абсолютной величины этой растворимости. Очевидно, что даже при большом относительном изменении растворимости труднорастворимых минералов (глинистых, кварца, слюды и т. п.) оно не скажется заметным образом на составе растворов. В значительной степени это относится также к карбонатным

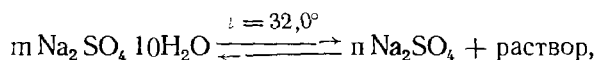
минералам — к кальциту, арагониту, доломиту, если увеличение давления не связано с возрастанием парциального давления угольной кислоты в растворе. Так, например, для кальцита возрастание гидростатического давления на 1000 кг/см^2 вызывает увеличение концентрации в растворе всего на $0,0004 \text{ м/л}$. Поскольку глубинные растворы обычно имеют высокую общую минерализацию, такое изменение растворимости под влиянием давления в методическом отношении обычно несущественно.

Однако при наличии минералов, имеющих более высокую растворимость, применение при отжимании высокого давления может вызвать переход в раствор избыточного количества солей, вновь выделяющихся из раствора в приемнике и выводных каналах, где давление снижается до атмосферного. Это вызывает необходимость количественной оценки влияния давления на растворимость минералов, имеющих значительную растворимость. На ее основе нежелательные в методическом отношении эффекты высокого давления могут быть большей частью устранены выбором подходящих условий выделения растворов отжиманием или же применением метода замещения.

Исследование влияния высоких давлений и повышенных температур на растворимость минералов имеет не только методическое, но и весьма важное геологическое значение, так как позволяет установить условия устойчивости этих минералов в земной коре.

Как в методическом, так и в геологическом отношении значительный интерес представляет исследование влияния давления на растворимость сульфатно-натриевых и сульфатно-кальциевых минералов. На их примере, в частности, выявляются существенные особенности влияния давления и температуры на системы, включающие кристаллогидраты, типичным представителем которых является глауберова соль. В данном случае влияние давления может выражаться не только в изменении растворимости соли, но и в ее плавлении при первоначальном отсутствии жидкой фазы. В то время как влияние давления на растворимость выражается в постепенных изменениях и может быть не очень значительным, плавление кристаллогидратов под влиянием давления — скачкообразный процесс, и его эффект весьма велик.

Первое исследование влияния давления на плавление глауберовой соли было выполнено Тамманом (Tammann, 1903) в интервале до 3000 кг/см^2 . При нормальном давлении плавление этой соли происходит инконгруэнтно — с частичным образованием тенардита:



однако ни Тамманом, ни последующими работами (Geller, 1924; Тамман, 1929; Адамс, Гибсон, 1949) не было установлено, сохраняется ли инконгруэнтный характер плавления при высоких давлениях. Вместе с тем этот вопрос представляет интерес для определения областей устойчивости глауберовой соли в земной коре.

Изучение поведения глауберовой соли при высоких давлениях имеет значение также и с точки зрения методики выделения растворов из грунтов, так как соль может плавиться по достижении определенного давления при комнатной температуре. С таким явлением мы практически столкнулись при выделении растворов из илов некоторых самосадочных озер: при давлении около 4000 кг/см^2 происходил внезапный выброс из прибора раствора, застывшего в приемнике в виде кристаллической массы глауберовой соли с примесью тенардита.

Для исследования зависимости температуры плавления глауберовой соли от давления был применен наш основной прибор для отпрессовывания растворов из горных пород, рассчитанный на давление 10000 кг/см^2 (см. рис. 3).

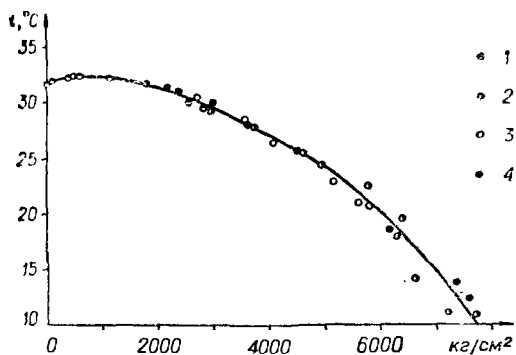


Рис. 39. Зависимость температуры плавления глауберовой соли от давления.

Д а н н ы е: 1 — Таммана; 2 — Таммана и Зибеля; 3 — Адамса и Гибсона; 4 — Крюкова и Манихина.

для давлений до 8000 кг/см^2 представлены на рис. 39. Из них следует, что при выделении растворов из объектов, содержащих глауберову соль, не следует применять давлений, превышающих $3000\text{--}4000 \text{ кг/см}^2$.

Однако оставалось не выясненным, сохраняется ли инконгруэнтный характер плавления глауберовой соли в интервале применявшихся нами давлений. Этот вопрос был решен на основании прямых опытов: путем анализа расплавов, получающихся из глауберовой соли при высоких давлениях.

Плавление соли и отбор жидкой фазы при высоком давлении производились в приборе, изображенном на рис. 40. Основные части этого прибора — цилиндр высокого давления, выпускной клапан с шариковым клапаном и присменная камера. Прибор термостатировался так же, как и описанный выше.

Для каждого опыта давление и температура устанавливались, исходя из найденной выше зависимости между ними (см. рис. 39) с превышением температуры над равновесной на $0,1\text{--}0,2^\circ$. Эти условия поддерживались постоянными в течение часа, чтобы в случае инконгруэнтного плавления образовавшийся сульфат натрия мог осесть. Затем откры-

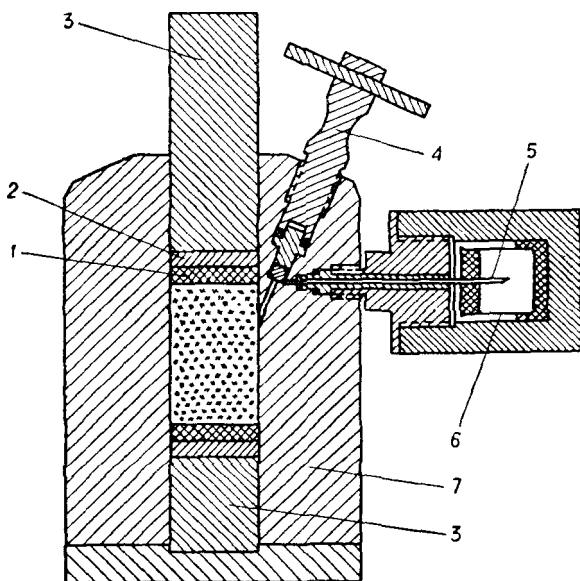


Рис. 40. Прибор для исследования плавления кристаллогидратов при высоких давлениях.

1 — резиновая прокладка; 2 — графитовая прокладка; 3 — поршни (сталь ШХ15); 4 — вентиль; 5 — игла шприца; 6 — приемник; 7 — цилиндр (сталь 2Х13).

* На практике это давление должно быть еще значительно более низким ввиду того, что собственно растворимость глауберовой соли возрастает на 10% при увеличении давления на 1000 кг/см^2 (Манихин, Крюков, 1968).

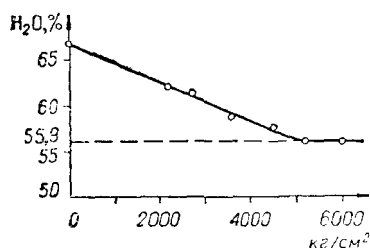


Рис. 41. Содержание воды в расплаве в зависимости от температуры.

повышении давления плавление происходит конгруэнтно: состав расплава соответствует расплаву десятиводного гидрата, содержащего 55,9% воды. Этими данными определяются пределы существования мирабилита и тенардита в глубинных условиях.

Дополнительную характеристику дает исследование влияния давления на собственно растворимость глауберовой соли. Это исследование (Манихин, 1967; Манихин, Крюков, 1968) производилось с помощью прибора, аналогичного изображенному на рис. 41, снабженного устройством для перемешивания раствора внутри цилиндра, представлявшим собой магнитную мешалку.

Результаты определения растворимости глауберовой соли при давлениях до 2000 кг/см^2 и при различных температурах (ниже температуры плавления кристаллогидрата) представлены на рис. 42.

Еще большее методическое и геологическое значение должна иметь оценка влияния давления на растворимость сульфатных минералов кальция: гипса и ангидрита.

Гипс часто присутствует в твердой фазе осадочных горных пород, а также почв и озерных илов, а его растворимость достаточно велика для того, чтобы принимать существенное участие в минерализации растворов.

Исследование условий растворимости гипса и ангидрита позволяет установить области устойчивости этих минералов и их равновесного перехода, так как нестабильной становится та фаза, растворимость которой с повышением давления растет быстрее (Манихин, 1963, 1967).

В отличие от мирабилита гипс не плавится в собственной кристаллизационной воде и не дегидратируется при давлениях по крайней мере до 20000 кг/см^2 и при комнатной температуре. Это было установлено опытами, проводившимися в приборах, изображенных на рис. 7.

Что же касается влияния давления на растворимость гипса, то оно в значительной степени зависит от температуры (рис. 43; Манихин, 1967). При

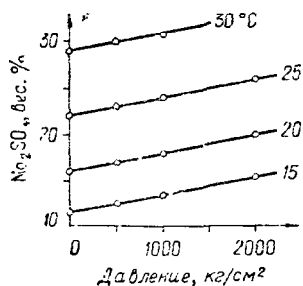


Рис. 42. Растворимость глауберовой соли в зависимости от давления и температуры.

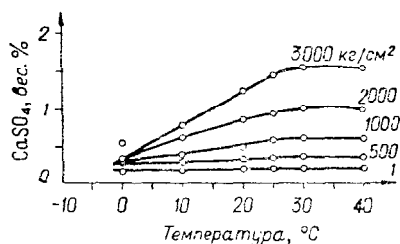


Рис. 43. Растворимость гипса в зависимости от давления и температуры.

близких высоких температурах влияние давления усиливается, что должно приниматься во внимание при выделении растворов из пород, содержащих гипс. В связи с этим можно было бы рекомендовать производить в таких случаях выделение раствора при низкой температуре, например при 0°.

При комнатной температуре давление даже в пределах нескольких сотен килограммов на квадратный сантиметр значительно влияет на растворимость гипса. Однако оказалось, что в условиях реального процесса отжатия растворов из содержащих гипс объектов повышение растворимости гипса начинает проявляться при более высоких давлениях и в меньшей степени. Это иллюстрируется данными, полученными Н. П. Цыба (1958) в опытах с искусственно приготовленным объектом — гелем кремнекислоты с добавкой гипса (табл. 16) и песчано-алевритовой породой, содержащей гипс (табл. 17). Выделение раствора из первого объекта производилось двумя методами: отжиманием и замещением спиртом при небольшом давлении—около 10 кг/см².

При отжимании раствора повышение концентра-

ции, которое должно быть отнесено за счет увеличения растворимости гипса, начинается только при давлении выше 800 кг/см². Очевидно, это объясняется тем, что раствор успевает выделиться, не придя еще в равновесие с гипсом в твердой фазе в изменившихся условиях давления. Но и при этих высоких давлениях увеличение концентрации не столь велико, как этого следовало бы ожидать из данных по растворимости гипса. В последних фракциях концентрация даже вновь уменьшается, что может быть объяснено общей закономерностью: падением минерализации более прочно связанных частей раствора. В параллельном опыте — при выделении раствора замещением — только в последней фракции наблюдается небольшое уменьшение концентрации, происходящее, вероятно, по той же причине.

Таблица 16

Концентрация Са⁺⁺ во фракциях раствора, выделенного из силикагеля с примесью СаSO₄·2Н₂O

При отжимании				При замещении спиртом		
№ фракции	Объем фракции, мл	Давление, кг/см ²	Са ⁺⁺ , мг·экв/л	№ фракции	Объем фракции, мл	Са ⁺⁺ , мг·экв/л
1	4,5	—	30,4	1	4,2	30,4
2	5,0	12	30,4	2	4,5	30,4
3	6,9	12—160	30,4	3	8,0	30,4
4	5,0	160—220	30,4	4	6,9	30,4
5	6,8	220—340	30,4	5	7,5	30,4
6	5,9	340—800	30,4	6	8,4	30,4
7	7,1	800—1200	37,2	7	9,8	30,4
8	6,0	1200—2000	48,0	8	10,2	30,4
9	1,0	2000—4000	47,0	9	8,3	30,4
10	0,5	4000	37,2	10	8,0	28,4

Примечание. Начальная влажность 163,9 % на сухое вещество.

Таблица 17

Концентрация Са⁺⁺ и SO₄^{''} во фракциях раствора, выделенного отжиманием из песчано-алевритовой породы, содержащей гипс

№ фракции	Объем фракции, мл	Давление, кг/см ²	Са ⁺⁺ , мг·экв/л	SO ₄ ^{''} , мг·экв/л
1	6,2	0—150	29,4	34,6
2	4,9	150—200	29,4	34,8
3	3,5	200—400	29,4	35,1
4	3,3	400—800	29,4	35,1
5	4,5	800—1200	32,1	36,7
6	2,8	1200—2400	36,7	41,4

Примечание. Начальная влажность 37,4 % на сухое вещество.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ

Основное значение исследования горных растворов заключается в установлении их роли в истории подземных вод. При этом следует различать, с одной стороны, роль горных растворов в генезисе подвижных вод, выводимых на поверхность скважинами или выходящих в виде источников, и, с другой — историю самих горных растворов, остающихся в породах на всех этапах их уплотнения.

Те явления в жизни подземных вод, которые мы наблюдаем в настоящее время в природе и которые непосредственно связаны с их нахождением в форме горных растворов, являются итогом длительных (геологических) процессов, обычно не доступных непосредственному наблюдению и нелегко поддающихся моделированию в лабораторных условиях.

Таков, прежде всего, процесс последовательного отжимания растворов из первичных осадков и продуктов их литификации — осадочных горных пород. Несмотря на совершенно очевидную реальность этого процесса, его количественная характеристика до недавнего времени отсутствовала, и его роль не была должным образом оценена. Во всяком случае, гораздо большее значение придавалось отжиманию нефти из пород под влиянием гравитационного и тектонического давлений, чем воды (Еременко, 1947; Ван Тайл и др., 1948).

В настоящее время на роль процессов отжимания растворов из осадочных пород обращается значительно большее внимание. Однако и теперь в большинстве работ, посвященных этому вопросу, процессы уплотнения осадков (преимущественно глинистых) рассматриваются с точки зрения формирования самих пород: их структуры, пористости, физико-механических свойств (Ломтадзе, 1955а, 1955б, 1958; Энгельгардт, 1965; Meade, 1964, 1966). При этом составу вод, пропитывающих грунты, придается значение главным образом фактора, влияющего на формирование свойств пород. Значение же процесса уплотнения пород в балансе и формировании состава подземных вод только постепенно получает признание, причем в решении возникающих здесь проблем основная роль принадлежит исследованию горных растворов.

Тесно связано с необходимостью исследования горных растворов выяснение вопроса об условиях и реальном значении диффузии электролитов как в породах однородного состава, так и между слоями разнородных пород, а также возможность диффузионного выщелачивания растворенных солей из пород капельно-жидкими (трещинными и т. п.) водами. Для многих очень плотных водоупорных пород эти процессы настолько медленны, что их лабораторное исследование практически невозможно, но их проявление в геологическое время может быть значительным. Вместе с тем в таких дисперсных системах, как природные грунты, могут благодаря их электро-

химическим свойствам существовать условия, ограничивающие свободную диффузию, подобные тем, которые препятствуют равномерному распределению электролитов в коллоидных системах, подчиняющихся законам мембранного равновесия Доннана*. Решение этого вопроса в значительной мере определяет условия сосуществования горных растворов различной концентрации в смежных слоях пород, возникновения и сохранения их стратификации. Анализ соответствующих природных явлений, которые иногда можно наблюдать даже визуально в обнажениях, в виде выцветов солей из определенных прослоек пород, до сих пор отсутствовал.

Остается фактически не установленной роль различных первичных процессов в формировании состава подземных вод, в частности участия в них «погребенных» вод и глубинных, возможно ювенильных, компонентов, а также вторичных процессов метаморфизации подземных вод, таких как обменная адсорбция, десульфатизация, образование щелочных вод и т. п. Эти процессы также протекают в основном в среде горных растворов, а в доходящих до нас водах мы видим только отдаленное и суммарное их проявление.

До недавнего времени отсутствовал какой-либо фактический материал относительно состава растворов, заключенных в горных породах, который мог бы помочь разрешению перечисленных выше вопросов.

Однако некоторые общие идеи, указывающие на возможное значение исследований горных растворов, были высказаны уже довольно давно — до того, как были разработаны необходимые экспериментальные методы. Как уже отмечалось, основная заслуга в этом принадлежит В. И. Вернадскому, указавшему на положение горных растворов («плечных», «волосных», или «капиллярных», вод, как он их называл) в общей системе природных вод.

Здесь мы приведем еще одно высказывание В. И. Вернадского (1934, стр. 280), в котором с предельной ясностью излагается значение и состояние проблемы: «...есть ряд вод — огромная их область, — для которых анализ сейчас отсутствует еще и потому, что методика его неясна и объект исследования непосредственно недоступен человеку. Это те водные структуры, которые создаются под влиянием частичных сил на границах между водным раствором и твердым веществом планеты в земных покровах — в почвах, илах и глубже в подземных водах вообще. Здесь из неизбежно образующегося равновесия:

Твердое тело \rightarrow гигроскопический водный раствор \rightleftharpoons пленочный водный раствор \rightleftharpoons капельно-жидкий водный раствор

мы лишь иногда можем анализировать только последнюю часть равновесия.

По мере углубления в твердую кору эта последняя часть равновесия уменьшается в своем значении и с некоторой глубины совсем не проявляется. Для таких водных вод, где она отходит на второй план и где ярко выступает вода гигроскопическая и пленчатая, наши знания о химическом состоянии растворов ничтожны, так как нет еще методики исследования.

Их исследование — дело будущего».

Вопрос относительно роли горных растворов в формировании состава подземных вод был впервые рассмотрен на конкретном примере Грозненских нефтяных месторождений в работе А. Д. Архангельского и Э. С. Залманзон. Основная задача была ими сформулирована следующим образом: «Изучив состав растворов, заключающихся во всей толще глинистых пород данного месторождения, мы могли бы связать с ними воды каждого водонос-

* Возможность возникновения таких условий будет рассмотрена ниже.

ного пласта, и во всех случаях, когда возникает сомнение в происхождении той или иной воды, появившейся в пласте, имели бы критерий для суждения о первичном или вторичном ее характере».

Поскольку в этой работе состав горных растворов оценивался на основании анализа водных вытяжек, количественные зависимости не являются достоверными*. Значительно большее значение имела сама постановка вопроса.

На основании сходства состава (относительного) вод и растворов во вмещающих водоносные слои глинистых породах авторы считают наиболее вероятным происхождение вод за счет выдавливания растворов из глинистых пород.

Вместе с тем они указывают на «совершенно уничтожающее», как они пишут, возражение, которое можно было бы сделать против их точки зрения и которое может заключаться в том, что «не горные растворы дают начало водам водоносных слоев, а эти воды... дают начало горным растворам».

Мы считаем необходимым уточнить данное положение, так как из него при неправильной трактовке может быть сделан вывод, указывающий на подчиненное значение горных растворов и ставящий под сомнение их роль в формировании подвижных вод.

В данном частном случае основное значение имеет то, что первая из указанных возможностей — отжатие растворов из глинистых, водоупорных слоев пород в слои водоносные, дренирующие — является вполне осуществимой, тогда как обратный процесс — замещение раствора, содержащегося в глинах, — требует наличия таких условий в отношении градиента давления и дренажа, реализация которых в природных условиях практических невозможна.

Однако во многих иных условиях и комплексах пород замещение одних горных растворов другими так же, как переходы горных растворов в капельно-жидкое состояние и обратно, является совершенно естественным процессом, лишь подтверждающим участие горных растворов в динамике подземных вод.

Наиболее полно значение исследований растворов, пропитывающих горные породы, было обосновано в работах А. Н. Бунеева (1947, 1956), посвященных главным образом изучению истории морских вод в земной коре. Однако и он принужден был пользоваться данными водных вытяжек из-за отсутствия в то время методов выделения горных растворов. Только для нескольких образцов различных пород верхнего девона (московская скважина Института курортологии) им была вычислена концентрация ионов хлора в расчете на естественный раствор, исходя из данных анализа водной вытяжки и величины естественной влажности. Таким путем им была показана ошибочность представлений о солености растворов в породах, оцениваемой на основании данных водных вытяжек, без учета естественной влажности пород.

А. Н. Бунеев доказал связь ионо-солевого комплекса осадочных пород с седиментационными («погребенными») водами эпиконтинентальных морских водоемов, а также рассмотрел взаимоотношение этого комплекса с подвижными водами. Этим было в еще большей степени подтверждено значение и необходимость исследований горных растворов, как важнейшей составной части ионо-солевого комплекса пород.

Экспериментальные возможности выделения и исследования горных растворов возникли на основании работ по методике выделения почвенных растворов (Крюков, 1941, 1947), когда была создана аппаратура для отпрессовывания растворов с применением высоких давлений.

* Были использованы данные только относительно состава водных вытяжек, выраженные в экв. %.

Первые опыты по выделению растворов из осадочных горных пород проводились нами совместно с А. Н. Бунеевым и Е. В. Ренгартен (1947) на образцах юрской глины и карбонového известняка, взятых из шахт московского метро. Этой работой была показана возможность выделения растворов из пород с естественной невысокой влажностью. Вместе с тем было обнаружено явление, в основном определяющее поведение растворов при отжимании из глин: понижение концентрации последовательно выделяемых частей раствора. Тогда же было обращено внимание на значение аналогичных явлений в природных условиях для оценки и истолкования соотношения концентраций растворов, отжатых из глинистых пород и оставшихся в них.

Однако эта работа, выполненная всего на двух образцах пород, имела только предварительный характер. Для выяснения роли горных растворов в жизни подземных вод необходимы были гораздо более обширные исследования, связанные с конкретными задачами гидрохимии и гидрогеологии.

Нами были избраны три направления в изучении горных растворов — выяснение генезиса минеральных вод, исследование процессов формирования вод в районах гидротехнического строительства и изучение вод нефтяных месторождений. Эти направления сами по себе имеют важное значение и позволяют установить возможности использования данного метода в более общих геологических целях.

Конкретными объектами наших исследований явились район группы Кавказских минеральных вод, районы строительства Волжской им. XXII съезда КПСС, Саратовской и Куйбышевской ГЭС и районы нефтяных месторождений Селли и Гаши в Дагестане. Этими объектами, естественно, не было охвачено желаемое разнообразие геологических формаций. В частности, среди них не были представлены районы более простого геологического строения платформенного типа, с которых, быть может, следовало начать исследование горных растворов. Однако сложность геологической структуры некоторых наших объектов имела в методическом отношении свои выигрышные стороны.

На основе наших исследований, в том числе использования методических разработок, изучение горных растворов начало проводиться в ряде лабораторий. Мы приводим краткий обзор выполненных в них работ, иллюстрирующий расширение сферы исследования горных растворов.

В. В. Красинцевой (1951, 1955) в Государственном институте курортологии было проведено исследование горных растворов Псекупского месторождения минеральных вод главным образом с целью выяснить происхождение йода и брома в этих водах. Ею же (1956) были исследованы горные растворы из нескольких образцов пород Ессентукского месторождения. В. В. Красинцевой и А. К. Алешиной (1962) состав горных растворов изучался в связи с нахождением калия в минеральных водах. Данные по содержанию ионов хлора и брома в горных растворах некоторых пород Азово-Кубанского и Восточно-Предкавказского бассейнов приводятся в монографии В. В. Красинцевой (1968), посвященной геохимии этих элементов в природных водах.

При проведении наших работ по исследованию горных растворов в районе Кавказских минеральных вод, которые будут описаны ниже, Г. В. Бунаковой (1965, 1968) в Пятигорском институте курортологии и физиотерапии были выполнены определения содержания йода, брома и фтора в этих растворах с целью выяснения некоторых вопросов формирования подземных вод.

Результаты исследования горных растворов были привлечены И. Г. Кислиным (1964), а также Е. А. Казинцевым (1968) к рассмотрению вопросов генезиса Восточно-Предкавказского артезианского бассейна.

Довольно обширные исследования горных растворов проводились в юго-западной части Русской платформы А. Е. Бабинец (1957, 1958, 1960, 1961) в Институте геологии АН УССР.

Н. П. Затенацкой (1961, 1963) в Лаборатории гидрогеологических проблем им. Ф. П. Саваренского исследовались растворы из глинистых грунтов Тобол-Ишимского водораздела, а позднее — из четвертичных глин района Нижней Волги (1968).

В той же лаборатории В. В. Красинцева, Г. А. Борщевский и А. К. Алешина (1963) использовали данные по изучению горных растворов для выяснения процессов формирования подземных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна.

Материалы исследования горных растворов применялись также при изучении процессов формирования инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза И. М. Горьковой, Н. А. Душкиной и др. (1963) — при выяснении природы пльвуности последнедевонских глин КАССР и Н. С. Реутовой, И. С. Бочаровой и др. (1963) — при изучении процессов уплотнения и выветривания майкопских глин Ставрополя. Главным образом этому же кругу вопросов посвящен ряд работ, выполненных в Ленинградском горном институте В. Д. Ломтадзе (1955, 1958, 1959).

Первые исследования процесса отжимания воды и нефти из пород нефтяных месторождений, а также некоторые анализы растворов из этих пород были выполнены нами совместно с С. Л. Закс и В. Ф. Бурмистровой (1956, Институт нефти АН СССР) на образцах пород нефтяных месторождений Кирмаку и Шубаны района г. Баку. Исследования горных растворов, связанные с задачами геологии нефти, проводились также в «Гипровостокнефти» в г. Куйбышеве (Козин, Мжачик, 1958) и в Ленинградском ВНИГРИ (Казьмина, Герасюто, Петрова, 1959).

Обширные исследования горных растворов и параллельно подземных вод Терско-Дагестанской нефтегазоносной области проводятся в Нефтяном институте в г. Грозном (Сухарев, Круммболт, 1962, 1962б; Подгорнова, 1967, 1968). Исследования горных растворов мезозойских отложений Прикумской нефтеносной зоны выполнены в Геологическом институте Дагестанского филиала АН СССР (Алиева, 1966а, 1966б; Алиев и др., 1966). Эти работы явились продолжением исследований, начатых нами и З. А. Арсланбековой (1962, 1964) на нефтяных месторождениях Селли и Гаша в Дагестане.

В последнее время данные по составу горных растворов были использованы Б. П. Ставицким (1968) при рассмотрении условий формирования состава подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна в связи с его нефтегазоносностью. Эти данные были получены Л. И. Флеровой (1966а, 1966б, 1968), изучавшей роль горных растворов в генезисе йодных вод в отложениях этого бассейна.

Данные о составе растворов, выделенных в Узбекистане из глинистых и песчаных пород по нескольким скважинам глубиной до 3000 м, приводятся И. М. Розановой (1968) в работе, имеющей в основном методический характер.

Особым случаем использования метода исследования горных растворов является установление их роли в гидротермальном минералообразовании и в метаморфизме пород районов активного вулканизма — на Камчатке (Набоко, 1963, 1968, Институт вулканологии АН СССР).

Наконец, в лаборатории Н. М. Страхова в Институте геологических наук АН СССР З. В. Пушкиной (1963а, 1963б, 1964) было проведено исследование растворов, выделенных из современных морских осадков и подстилающих пород в районе Южного Каспия. Эта работа рассматривалась как часть комплексного исследования диагенетической и катагенетической стадий изменения осадочных пород.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ В ПОРОДАХ С МАЛОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ

Описанные выше физико-химические исследования процессов, связанных с выделением почвенных, иловых и горных растворов, проводились преимущественно на моделях с целью выяснения природы соответствующих явлений. Вместе с тем при исследовании горных растворов представляет интерес чисто практически оценить предельные возможности применения метода отпрессовывания для выделения растворов из пород; установить для основных разностей минимальную влажность, при которой еще удастся выделить достаточное для определения основных компонентов количество раствора, имея в виду применение микро- или полумикрометодов анализа.

Такие данные, иллюстрирующие эффективность метода отпрессовывания на примере различных пород изучавшихся нами месторождений, приведены в табл. 18. Они показывают, что выделение растворов возможно при очень небольшой влажности пород, в некоторых случаях даже ниже 2%. Следует, однако, иметь в виду, что отпрессовывание длится в этих случаях очень долго и количество выделенного раствора бывает незначительным, составляя иногда десятые доли миллилитра. Трудно бывает, даже зная естественную влажность породы, заранее предвидеть, удастся ли выделить из данного образца раствор. Иногда выделение раствора начинается через месяц после начала отпрессовывания, и все же удается собрать достаточный для анализа объем. Но наряду с этим длительный опыт может оказаться безрезультатным.

Таблица 18

Выделение растворов из пород с малой естественной влажностью

Порода	Месторождение	№ сква- жины	Стратиграфи- ческий индекс	Глуби- на м	На- чальная влаж- ность, %	Объем выде- ленного раство- ра, мл	Оста- точная влаж- ность, %
Глина аргиллитоподобная	Гаша	4	Pg ^{мср}	1600	4,07	2,75	1,32
Аргиллит	Пятигорское	26	Cr ₃ ^{alb}	420	4,00	2,40	1,79
»	Ессентукское	11	Cr ₁ ^{alb}	875	3,54	2,02	1,20
Алевролит глинистый	Селли	20	Cr ₁	1907	2,50	1,05	1,03*
Алевролит песчанистый	Ессентукское	11	Cr ₁ ^{alb}	838	2,33	1,71	0,71*
Мергель	»	53	Pg ₂ ^{op}	245	3,80	2,22	2,30
»	Пятигорское	25	Pg ₂ ^{op}	64	3,03	1,35	2,04
Песчаник	»	19	Cr ₁ ^{apt}	317	3,20	1,89	2,00
Известняк	Ессентукское	11	Cr ₁ ^{ср + сн}	573	2,15	0,80	0,96
Песчаник	»	11	Cr ₁ ^{alb}	921	2,39	1,67	0,85
Известняк	Селли	20	Cr ₁	1967	2,00	0,21	1,60
»	»	26	Cr ₂	1400	1,73	0,80	0,73*
»	»	20	Cr ₂	1469	1,50	0,18	1,22*
Доломит	Кисловодское	34	Cr ^{vin}	189	3,41	2,17	1,44
»	»	34	Cr ^{vin}	238	3,10	2,64	0,76

* Раствор отжимался в течение почти 2 месяцев.

Не удавалось выделить растворы из некоторых известняков при влажности 1,7 — 3,3%, а также в отдельных случаях из аргиллитов при влажности 1,7—3,3% и из плотных песчаников, имевших влажность около 1,5%. Конечно, совершенно безнадежны были бы попытки выделить растворы из таких пород, как известняки с влажностью 0,1—0,3%, или ангидрит с влажностью 0,03—0,1%.

Конструирование приборов, рассчитанных на существенно большие давления и на больший полезный объем, чрезвычайно усложнило бы аппаратуру, сделав ее практически недоступной. Помимо этого, дальнейшее увеличение давления малоэффективно ввиду логарифмического характера зависимости между влажностью и давлением, а также резкого понижения скорости отжимания при уплотнении породы.

Растворы, содержащиеся в породах, имеющих очень небольшую влажность, фактически не принимают участия в современных процессах формирования подземных вод. Более подвижная часть этих растворов была отжата из пород на предыдущих этапах литогенеза и катагенеза или же с самого начала породы могли содержать незначительное количество влаги. Тем не менее изучение этих растворов представляет определенный интерес, в некоторых отношениях даже больший, чем исследование более динамических горных растворов. Именно такие плотные породы могут сохранить в себе растворы, не принимавшие в течение длительного периода участия в водообмене, а в некоторых случаях, возможно, и первичные, сингенетические «захороненные» растворы. Такой характер растворов можно, в частности, приписать таким осадкам, как известняки.

Во всяком случае, имея в виду палеогидрогеологическое и стратиграфическое значение сведений о составе горных растворов, весьма желательно их изучение также и в породах с минимальным содержанием влаги. Поэтому представляет интерес выяснить возможности исследования состава горных растворов в тех случаях, когда они не могут быть выделены отпрессовыванием из породы, имеющей естественную влажность.

Для решения указанной задачи необходимо установить, при каких условиях возможно определить концентрацию горного раствора при естественной влажности на основании анализа раствора, выделенного из породы, дополнительно искусственно увлажненной.

Аналогичный вопрос был подробно исследован в отношении возможности характеристики состава почвенных растворов на основании анализа водных вытяжек из почв. В общем виде проведенные исследования привели к отрицательному выводу. Приготовление водных вытяжек вызывает не только разбавление почвенного раствора, которое легко можно было бы учесть, но и ряд сложных изменений состояния равновесия между раствором и твердой фазой: дополнительное растворение солей, сдвиг равновесий гидролиза и изменение условий адсорбционных равновесий между почвенным поглощающим комплексом и раствором. Эти последние изменения, которые получили теоретическое обоснование в работах К. К. Гедройца (1955), И. Н. Антипова-Каратаева (1953), Б. П. Никольского и В. И. Парамоновой (1939) и др., особенно проявляются для глинистых веществ, обладающих большой адсорбционной способностью.

Именно эти обстоятельства и привели к необходимости разработки методов исследования естественных почвенных, а впоследствии также иловых и горных растворов взамен более простых методов анализа водных вытяжек из почв, илов и горных пород.

Однако в некоторых частных случаях, например для песчаных почв, как показал В. И. Ищереков (1907), искусственное увлажнение, по-видимому, приводило только к разбавлению раствора, и на него могла быть введена поправка.

Еще недавно, когда не было разработано достаточно удобных способов выделение почвенных растворов, В. А. Ковда (1946) предложено вычислять так называемую условную концентрацию почвенных растворов на основании данных водных почвенных вытяжек и величины естественной влажности почвы. Однако в дальнейшем в почвенных исследованиях стали применяться ставшие доступными методы непосредственного исследования почвенных растворов.

Что касается исследования горных растворов с помощью водных вытяжек из пород, то уже в работе А. Д. Архангельского и Э. С. Залманзон (1931), посвященной вопросу генезиса вод Грозненских нефтяных месторождений, была отмечена условность получаемых таким методом данных. При этом указывались только две причины возможного различия состава водных вытяжек и естественных растворов: растворение углекислого кальция и окисление сульфидов в процессе приготовления вытяжек. В то время обменные реакции еще не были достаточно изучены, и их роль во внимание не принималась. В этой работе собственно концентрация горных растворов не вычислялась: она выражалась для сравнения с составом подземных вод данного района только в виде процентов эквивалентов.

Возможности использования данных водных вытяжек и их ограничения были совершенно правильно оценены А. Н. Бунеевым (1956). Им, в частности (стр. 204), данные водных вытяжек использовались для вычисления концентрации ионов хлора в содержащихся в породах растворах на основе их концентрации в водной вытяжке и естественной влажности породы. При этом он отмечал, что, поскольку в таком расчете не учитывалось количество «связанной» в породе воды, истинная концентрация раствора в породе должна быть выше вычисленной.

Непригодность метода водных вытяжек для характеристики состава горных растворов была показана Н. П. Цыба и П. А. Крюковым (1959) на примере пород района строительства Волжской им. XXII съезда КПСС ГЭС. В частности, здесь было отмечено для глинистых пород значительное возрастание щелочности в водных вытяжках по сравнению с естественными горными растворами.

К выводу о непригодности метода водных вытяжек пришли также А. Н. Козин и К. И. Мжачик (1958), исследовавшие горные растворы из двух образцов глин, водные вытяжки из них и растворы, отжатые из искусственно увлажненных пород. Расчет содержания солей при этом производился по отношению к сухой породе. Этими авторами рекомендуется «исследование легкорастворимых солей из сухих образцов пород с предварительным увлажнением» в связи с тем, что, по их мнению, «получение парфинированных образцов и их хранение вызывают ряд трудностей, особенно при глубоком бурении». Этой рекомендацией исключается возможность исследования горных растворов при естественной влажности пород не только потому, что отсутствие данных относительно первоначальной влажности делает невозможным пересчет на концентрацию естественного раствора, но также и потому, что высушивание образцов пород большей частью приводит к глубоким и необратимым изменениям в составе горных растворов*.

Нами было проведено сравнительное исследование состава растворов, выделенных из горных пород отпрессовыванием при естественной влажности, и растворов, отжатых из пород предварительно увлажненных. Одновременно исследовались также водные вытяжки из пород.

Из концентрации водных вытяжек и растворов, выделенных из

* Подобные работы, по существу, способны только дать неверное направление исследованиям содержания и состояния растворов в породах.

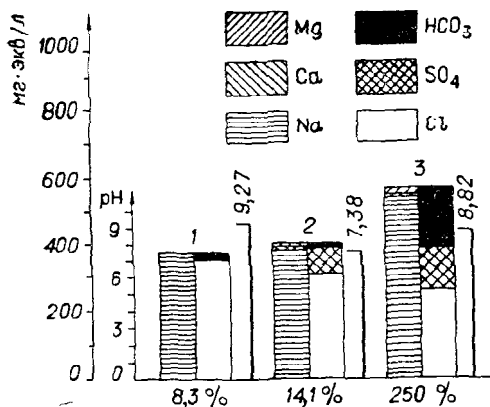


Рис. 44. Мергель Кумского горизонта; месторождение Ново-Благодарное, скв. № 53, глубина 43 м. Состав в расчете на естественную влажность:

1—раствор выделен при естественной влажности 8,3%; 2—при искусственном увлажнении до 14,1%; 3— по данным водной вытяжки 1:2,5.

Порода перед увлажнением по возможности быстро измельчалась в ступке до размера частиц менее 0,25 мм, и к ней добавлялось рассчитанное количество воды. Смесь тщательно перемешивалась и оставлялась в закрытом сосуде на одни сутки, после чего производилось отпрессовывание раствора, которое обычно длилось 2—4 дня.

Мы имели возможность производить измельчение и увлажнение породы в более совершенных условиях — в инертной атмосфере — с применением сконструированного в нашей лаборатории герметичного перчаточного бокса (Крюков, Семенов, 1960), однако в данном случае ставилась задача испытать общедоступную процедуру.

Некоторые наиболее характерные из полученных нами результатов такого сравнительного исследования представлены на рис. 44—48. На них последовательность расположения данных (естественная влажность, искус-

увлажненных пород, вычислялась условная концентрация горного раствора, соответствующая естественной влажности пород:

$$x = \frac{c \cdot a_2}{a_1},$$

где x — концентрация определяемого иона при естественной влажности пород; c — концентрация того же иона в полученном растворе (вытяжке); a_2 — влажность на сухую породу после увлажнения, %; a_1 — естественная влажность на сухую породу, %.

Искусственное увлажнение производилось до влажности, близкой к 10% в расчете на сухую породу. Водная вытяжка готовилась в соотношении 1:2,5.

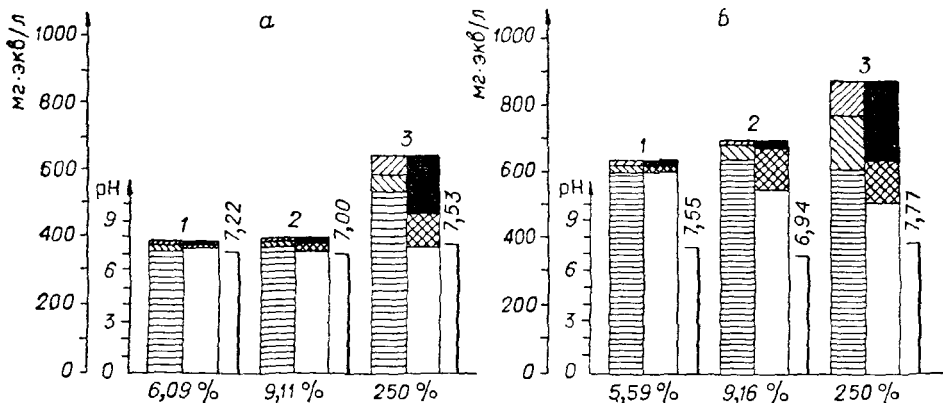


Рис. 45. Известняк верхнего мела; Пятигорск, скв. № 25.

а — глубина 700 м, естественная влажность 2,21%; 1 — искусственное увлажнение до 6,09%, 2 — искусственное увлажнение до 9,11%, 3 — водная вытяжка 1 : 2,5.
б — глубина 656 м, естественная влажность 1,26%; 1 — искусственное увлажнение до 5,59%, 2 — искусственное увлажнение до 9,16%; 3 — водная вытяжка 1 : 2,5.

стивное увлажнение, водная вытяжка) одинакова. В двух опытах (см. рис. 45) естественная влажность пород (известняков) была настолько мала (1,26 и 2,21%), что выделение раствора при естественной влажности оказалось невозможным. Здесь сравниваются результаты, полученные при двух степенях искусственного увлажнения (около 5 и 10%) и водных вытяжек.

Рассмотрим только основные закономерности, выявляемые при сопоставлении полученных нами данных.

Концентрации ионов хлора, найденная в естественном растворе и вычисленная во всех случаях, близки. Во всяком случае, они различаются значительно меньше, чем концентрации любого другого иона или общая минерализация. В большинстве опытов совпадение практически полное. Иногда (рис. 47, б) наблюдается небольшое понижение расчетной концентрации ионов хлора с увеличением содержания влаги. Оно может быть объяснено неоднородностью состава, выделяемого при отпрессовывании раствора. Чем меньше влажность, тем в большей степени средняя концентрация выделенного раствора превышает концентрацию оставшегося раствора, имеющего в результате связывания воды пониженную концентрацию. Наш же расчет производился при допущении, что весь раствор — и выделенный и оставшийся — одинаковой концентрации.*

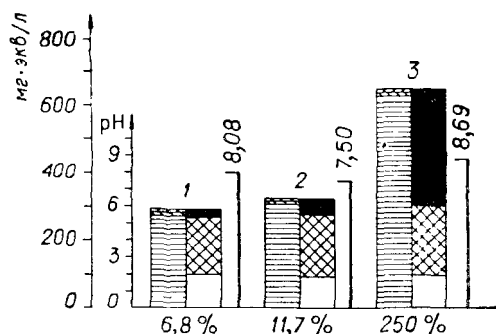


Рис. 46. Аргиллит свиты Горячего ключа; Пятигорск, скв. № 25, глубина 315 м.

1 — естественная влажность 6,8%; 2 — искусственное увлажнение 11,7%; 3 — водная вытяжка 1 : 2,5.

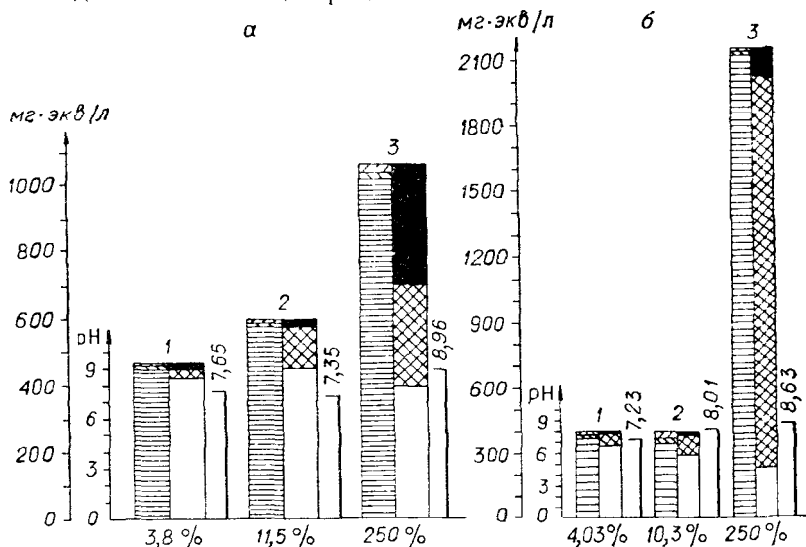


Рис. 47.

а — мергель оползневой горизонты, м-ние Ново-Благодарное, скв. № 53, глубина 245 м. 1 — естественная влажность 3,8%; 2 — искусственное увлажнение 11,5%; 3 — водная вытяжка 1:2,5.
б — мергель фораминиферовой свиты, Селла, скв. № 21, глубина 1331 м. 1 — естественная влажность 4,03%; 2 — искусственное увлажнение 10,3%; 3 — водная вытяжка 1 : 2,5.

* Помимо указанной причины, различие может быть обусловлено неодинаковой степенью отжатия при естественной влажности и искусственном увлажнении. В последнем случае применялись несколько меньшие давления. Некоторую роль могла играть также возможная неоднородность исследованных образцов породы.

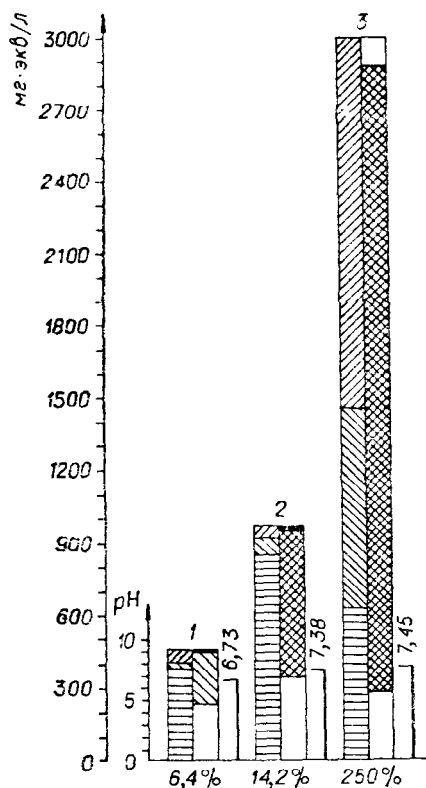


Рис. 48. Глина аргиллитоподобная, майконская, Гаша, скв. № 1, глубина 1771 м.
1 — естественная влажность 6,4%; 2 — искусственное увлажнение 14,2%; 3 — водная вытяжка 1 : 2,5.

Тем не менее приведенные данные свидетельствуют о том, что вычислить концентрацию ионов хлора в горных растворах можно по результатам анализа растворов, выделенных при увлажнении, или даже водных вытяжек. Ввиду того, что в глубинных подземных водах содержание хлоридов обычно значительно превалирует, мы имеем, таким образом, возможность простым путем получить основные сведения относительно минерализации горных растворов, не применяя даже при малой естественной влажности сложной техники. Такие данные целесообразны хотя бы при ориентировочных исследованиях или же в качестве дополнения к реперным, более полным анализам горных растворов, выделенных при естественной влажности.

Вычисленная концентрация сульфат-ионов почти всегда превышает найденную при естественной (или минимальной) влажности. В некоторых случаях в естественном растворе сульфаты отсутствуют (см. рис. 44 и 48) или же находятся в незначительном количестве, в то время как по данным водной вытяжки их концентрация достигает огромных величин. Растворы, выделенные из увлажненных пород, дают промежуточное значение.

Естественно, что, как это было установлено также для пород района Волгоградской ГЭС (Цыба, Крюков, 1959), образование сульфатов обусловлено окислением содержащегося в породе пирита в процессе приготовления водной вытяжки или, в меньшей степени, при увлажнении породы. Пирит содержится почти во всех исследованных образцах, однако его количество, состояние и условия для окисления различны.

В отдельных случаях (см. рис. 48) данные водной вытяжки при пересчете на естественную влажность приводят к нереальному составу горного раствора, который оказывается пересыщенным по отношению к гилсу. К совершенно нереальным величинам приводит пересчет для пород, содержащих растворимые соли, например таких, как ангидрит.*

Величина щелочности значительно возрастает в ряду данных, полученных при естественной влажности, увлажнении и путем водной вытяжки. Это возрастание щелочности может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, катионным обменом, происходящим по схеме Гедройца и приводящим к образованию соды в растворе, и, во-вторых, растворением карбонатов кальция и магния серной кислотой, образующейся при окислении пирита. Оба эти процесса могут сопутствовать друг другу, и установить их

* С такими породами мы встречались в районе Кавказских минеральных вод.

относительную роль на рассматриваемых нами примерах затруднительно. По-видимому, там, где возрастание щелочности не связано с ростом сульфатов (см. рис. 46), катионный обмен играет главную роль.

Закономерности, наблюдаемые в отношении катионов, в основном укладываются в рамки требований теории катионного обмена, которые могут быть выражены основным уравнением:

$$\frac{x_{\text{Na}}}{V x_{\text{Ca}}} = k \frac{c_{\text{Na}}}{V c_{\text{Ca}}},$$

где x_{Na} и x_{Ca} — количества адсорбированных ионов; c_{Na} и c_{Ca} — концентрации их в равновесном растворе.

Из этого уравнения следует, что при уменьшении концентрации равновесного раствора преимущественное поглощение ионов двухвалентных металлов (кальция, магния) возрастает и происходит вытеснение в раствор ионов натрия. Однако и здесь дополнительным фактором, усложняющим картину, является растворение карбонатов щелочноземельных металлов серной кислотой, приводящее к возрастанию концентрации кальция и магния.

В большинстве приводимых нами примеров суммарный эффект сводится к увеличению относительной концентрации ионов натрия. Однако это не является общим правилом и зависит от скорости окисления пирита, определяющей относительное влияние второго фактора.*

Таким образом, общий вывод сводится к тому, что, хотя исследование растворов, выделенных из искусственно увлажненных пород, и не позволяет точно определить состав естественного горного раствора, но оно, во всяком случае, дает возможность значительно приблизиться к его оценке в гораздо большей степени, чем исследование водных вытяжек. Вполне допустимо искусственное увлажнение для определения состава растворов в известняках, имеющих малую влажность, а также, по-видимому, в песчаниках, т. е. в породах с незначительно развитым поглощающим комплексом. Именно эти случаи представляют наибольший практический интерес, тогда как глинистые породы, для которых усложняющее влияние сдвига адсорбционных равновесий особенно значительно, имеют обычно достаточно высокую влажность, и для их выделения не требуется дополнительного увлажнения.

Во всяком случае искусственное увлажнение не следует рекомендовать в качестве универсального метода, облегчающего исследование горных растворов. Его следует применять преимущественно в тех случаях, когда раствор не может быть выделен при естественной влажности.

Для частного, но весьма полезного во многих случаях решения задачи — для определения концентрации ионов хлора в горных растворах — может быть применено искусственное увлажнение или даже исследование водной вытяжки при одновременном определении необходимой для пересчета естественной влажности породы.

ГОРНЫЕ РАСТВОРЫ РАЙОНА КАВКАЗСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Одним из перспективных направлений в применении разработанных нами методов исследования горных растворов может явиться изучение с их помощью генезиса минеральных вод, наиболее разнообразных по составу и условиям формирования.

* Исследование кинетики окисления пирита, выполненное на породах района Волжской ГЭС, показало, что с увеличением времени взаимодействия воды и породы относительное содержание ионов кальция в растворе значительно возрастает.

Первые попытки в этом направлении были предприняты В. В. Красинцевой (1955, 1956) для выяснения генезиса Псекупских йодных вод и минеральных вод Ессентукского месторождения. Однако в обоих районах исследовались только единичные образцы пород и, несмотря на значительность сделанных автором выводов, эти работы носили в общем рекогносцировочный характер.

Нашей целью являлось более полное выяснение возможностей, заложенных в методике исследования горных растворов на примере изучения уникальных по своему разнообразию и богатству месторождений группы Кавказских минеральных вод.

В этом районе почти непрерывно ведутся работы по разведке и вводу в эксплуатацию новых запасов минеральных вод. Особенно большие буровые работы проводятся в последние годы из-за того, что существующие ресурсы уже начали лимитировать развитие курортов. Разведка ведется как в пределах эксплуатируемых месторождений, так и вне их. Расширение границ разведки вызвано тем, что возможности вывода новых вод на территории курортов ограничены вследствие гидродинамической связи вод и неизбежного в большинстве случаев понижения дебита старых источников при вводе в эксплуатацию новых.

Направление поисков минеральных вод, естественно, основывается на существующих представлениях относительно их генезиса. Однако эти представления еще не окончательно сформировались и нуждаются в проверке и уточнении на основании данных, получаемых при бурении разведочных, структурных и эксплуатационных буровых скважин.

В генезисе минеральных вод группы КМВ принимают участие как воды различного первичного происхождения, так и другие источники формирования их солевого и газового состава. Сложность этого комплекса составляющих обусловлена геологическим строением данного района и связанными с ним гидрогеологическими условиями.

Вопросы геологии и гидрогеологии района, которых мы здесь касаемся очень кратко, освещены в большом числе работ. Мы приводим ссылки только на некоторые из них: А. Н. Огильви (1914, 1925), А. П. Герасимов (1935), Я. М. Лангваген (1936), А. М. Овчинников (1948, 1951), М. В. Муратов (1948), Ф. А. Макаренко (1950), Н. С. Погорельский (1955), И. Я. Пантелеев и В. Л. Августинский (1957), С. А. Шагоянц (1957), И. Я. Пантелеев (1958), И. Я. Пантелеев и В. Н. Сурков (1960).

Однако многие детали геологического строения района КМВ начинают выясняться только в последние годы в процессе осуществления широкого плана буровых работ, проводимых в связи с поисками не только минеральных вод, но также нефти, газа и других полезных ископаемых.

Район Кавказских минеральных вод является частью примыкающей к Кавказскому хребту моноклинали, полого опускающейся на северо-восток. В этом направлении в центральной части района имеется группа лакколитов, которые при своем образовании приподняли слои осадочных пород и образовали слабовыраженную синклиналь.

Нормальные осадочные породы на территории Кавказских минеральных вод представлены верхней юрой, нижним и верхним мелом и палеогеном, а также чехлом послетретичных отложений. В основании лежат нижнепалеозойские породы, представленные различными кристаллическими сланцами. Особенностью района является наличие крупных тектонических нарушений, с которыми было связано образование лакколитов.

На фоне этой геологической обстановки условия формирования минеральных вод определяются комплексом факторов: влиянием атмосферных вод, поступающих в основную область питания, расположенную в южной, высокогорной, части района; наличием мощной толщи осадочных пород мор-

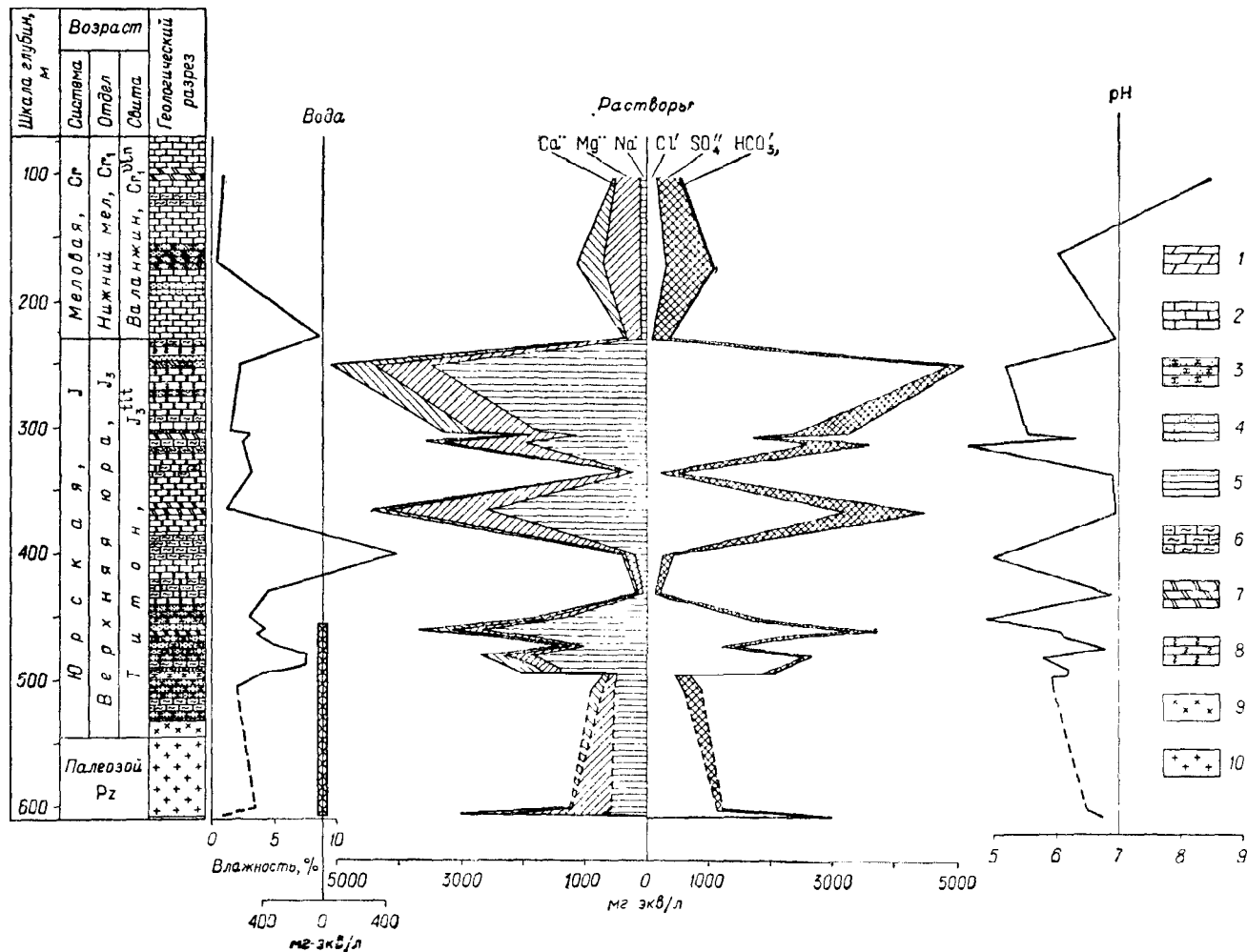


Рис. 50 Скважина № 41, район р. и. Кч-Малки

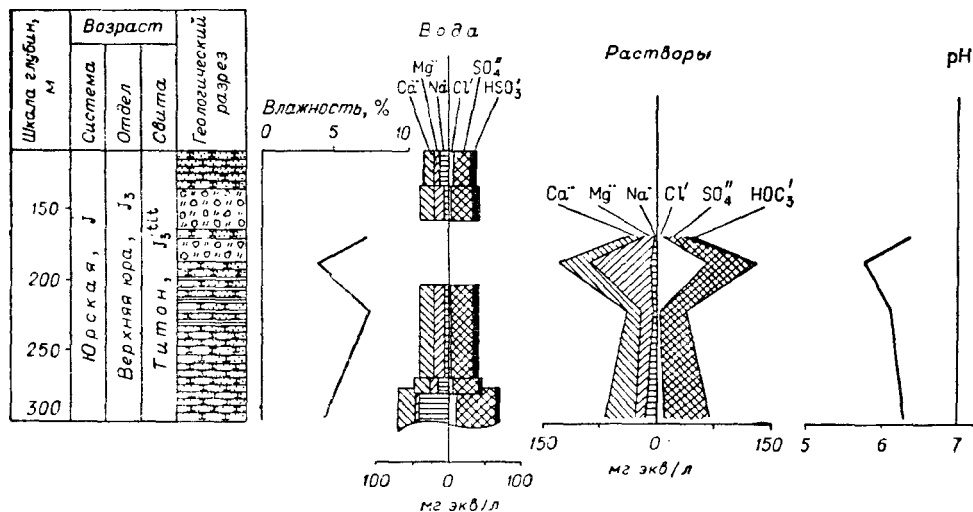


Рис. 51. Скважина № 2 оп., Кисловодск.

В такой сложной обстановке особенно желательно всестороннее изучение различных факторов формирования состава минеральных вод. При этом, естественно, возникает необходимость в исследовании растворов, пропитывающих осадочные горные породы, и в установлении их роли в формировании состава вод, выводимых скважинами из соответствующих горизонтов. Такие исследования и были выполнены параллельно с опробованием скважин обычными гидрогеологическими методами и с минералого-петрографическим анализом материала кернов (Крюков, Номикос, Августинский, Погорельский, 1964; Номикос, 1964; Крюков, Манихин, Номикос, 1968; Номикос, Крюков, 1968).

Горные растворы были выделены из 158 кернов пород, отобранных из 22 скважин, бурившихся в период с 1951 по 1960 г. на территории Кавказских минеральных вод и в прилегающих районах разведочных работ. Буровые работы выполнялись Северо-Кавказской экспедицией треста «Союзгеокаптажминвод» и Северо-Кавказским геологическим управлением Министерства геологии и охраны недр СССР.

Скважины были расположены в четырех районах: на р. Кич-Малке (южнее Джинальского хребта) и в районах Кисловодского, Ессентукского и Пятигорского месторождений минеральных вод. Район Ессентукского месторождения включал районы разведочных работ (Ново-Благодаренский, Суворовский) и район лакколлитов гор Бык и Верблюд. Расположение скважин представлено на схематической карте (рис. 49).

Этими скважинами в совокупности была охарактеризована вся толща представленных в районе Кавказских минеральных вод отложений мезозоя и кайнозоя, начиная с верхней юры (титон) и кончая третичными породами (олигоцен). Некоторыми скважинами были вскрыты породы палеозоя. При этом в южной части территории представлены более древние, а в северной — более молодые породы.

Результаты исследования горных растворов по основным скважинам изображены на рис. 50—59*. На них параллельно с профилями состава горных растворов и стратиграфическими колонками приведены величины естественной влажности пород pH выделенных растворов, а также данные по

* Более полно полученные материалы представлены в работе Л. И. Номикос (1965).

Шкала глубин, м				Возраст	Геологический разрез
100	150	200	250	Система	
Юрская, J	Меловая, Cr			Отдел	
Верхняя юра, J ₃	Нижний мел, Cr ₁			Свита	
Титон, J ₃ ^{tit}	Валанжин, Cr ^{val}	Cr ^{hot} ₁	Cr ^{bar} ₁		

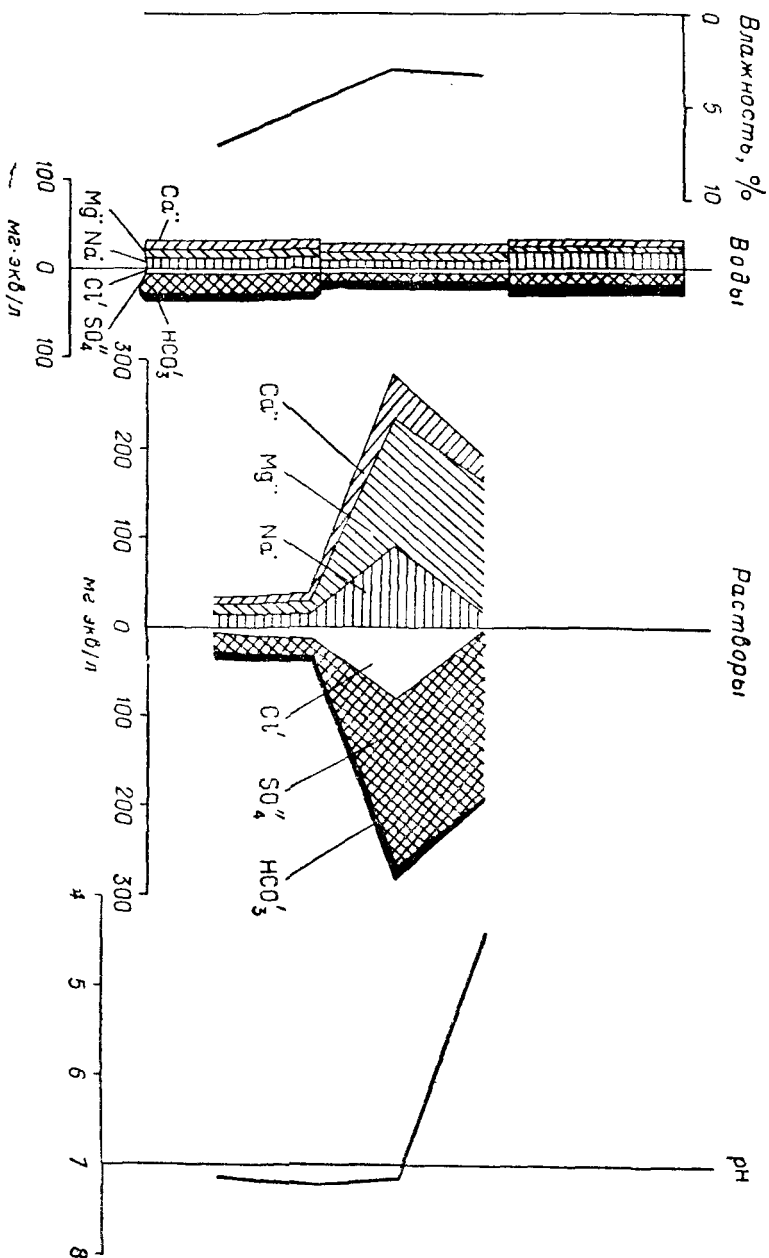


Рис. 52. Скважина № 34. Кисловодск.

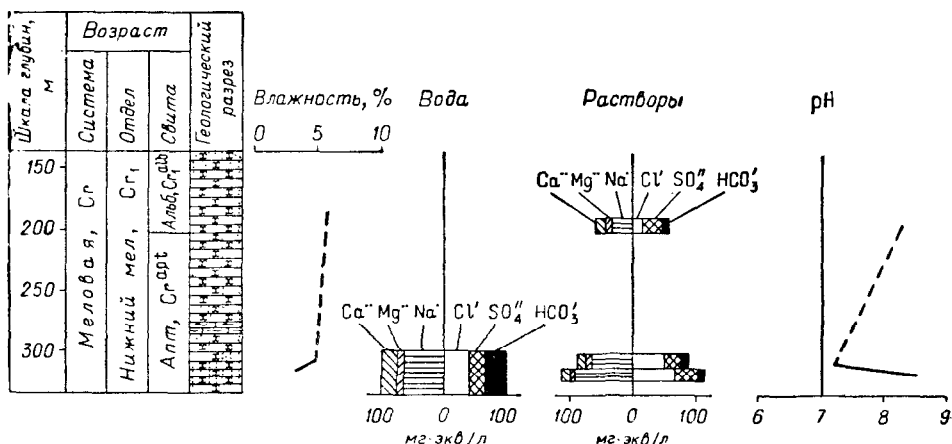


Рис. 53. Скважины «Западная наблюдательная» (вверху) и № 19 — «Горячий нарзан» (внизу), Пятигорск.

составу вод отобранных скважин при опробовании водоносных горизонтов*.

При составлении стратиграфических колонок наименования пород, установленные при бурении, были уточнены на основании выполненных в нашей лаборатории В. И. Манихиным минералого-петрографических исследований кернов, из которых выделялись горные растворы.

Описание горных растворов и их сопоставление с гидрогеологическими данными, с составом вод из скважин (там, где это возможно) и с литологической характеристикой пород мы начнем с наиболее древних из представленных здесь пород осадочной толщи — со свиты титона (верхняя юра).

Эти отложения были вскрыты в южной части территории скважинами, по которым исследовался состав горных растворов: № 41 и 43 на р. Кич-Малке и № 2-оп., 33 и 34 в районе Кисловодска. Здесь породы титона существенно отличаются как по мощности отложений, так и по минералого-петрографическому составу.

В более высокогорной части — в долине р. Кич-Малки — отложения титона имеют мощность до 320 м. Муратов (1948), выделивший различные фациальные типы и области отложений титона на территории Кавказских минеральных вод, характеризует их в данном районе как «глины с гипсовыми залежами и прослоями известняков и доломитов».

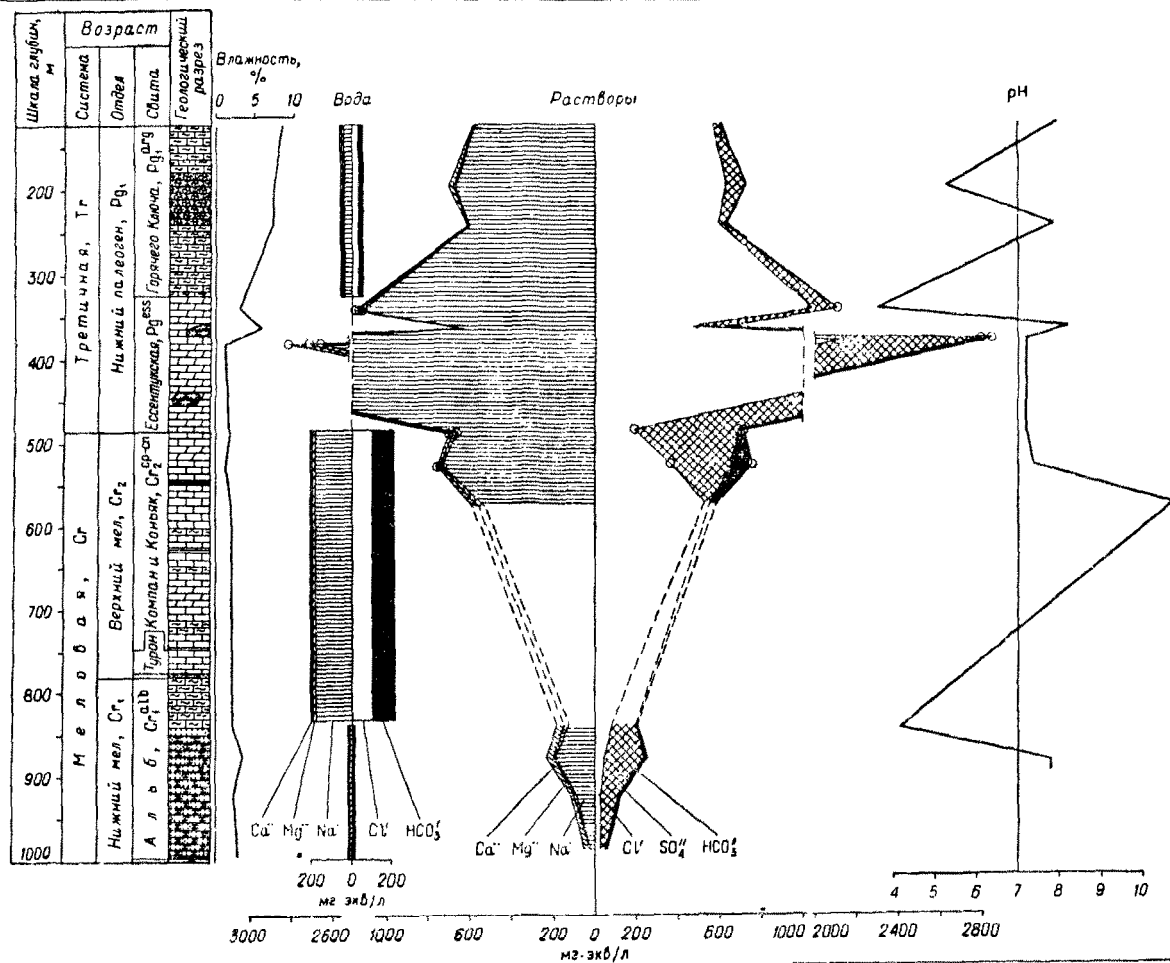
Наиболее полно разрез отложений титона был нами исследован по скважине № 41 (см. рис. 50), расположенной в 6 км западнее с. Каменомостского на левом берегу р. Кич-Малки. Здесь они представлены хаотически чередующимися слоями крупнозернистых песчаников, аргиллитов, песчанистых аргиллитов, алевролитов и ангидритов с прослойками аргиллитов. Эти пестроцветные отложения, типичные для лагунно-континентальной фации, отражают крайнюю изменчивость условий осадкообразования.

В данном районе основная толща пород титона является водоупорной**. В частности, здесь представлена такая абсолютно водоупорная порода, как ангидрид. В ней отсутствует также водоносность трещинного характера.

* Ввиду известных трудностей изоляции и опробования отдельных водоносных горизонтов данные по составу вод часто относятся к большим и не точно установленным интервалам.

** Игнатович (1944) приводит отложения титона на Северном Кавказе в качестве примера зоны застойных вод. Это, однако, не применимо к другим областям распространения отложений титона, в частности к району г. Кисловодска.

Рис. 54. Скважина
№ 11, район ст.
Суворовской.



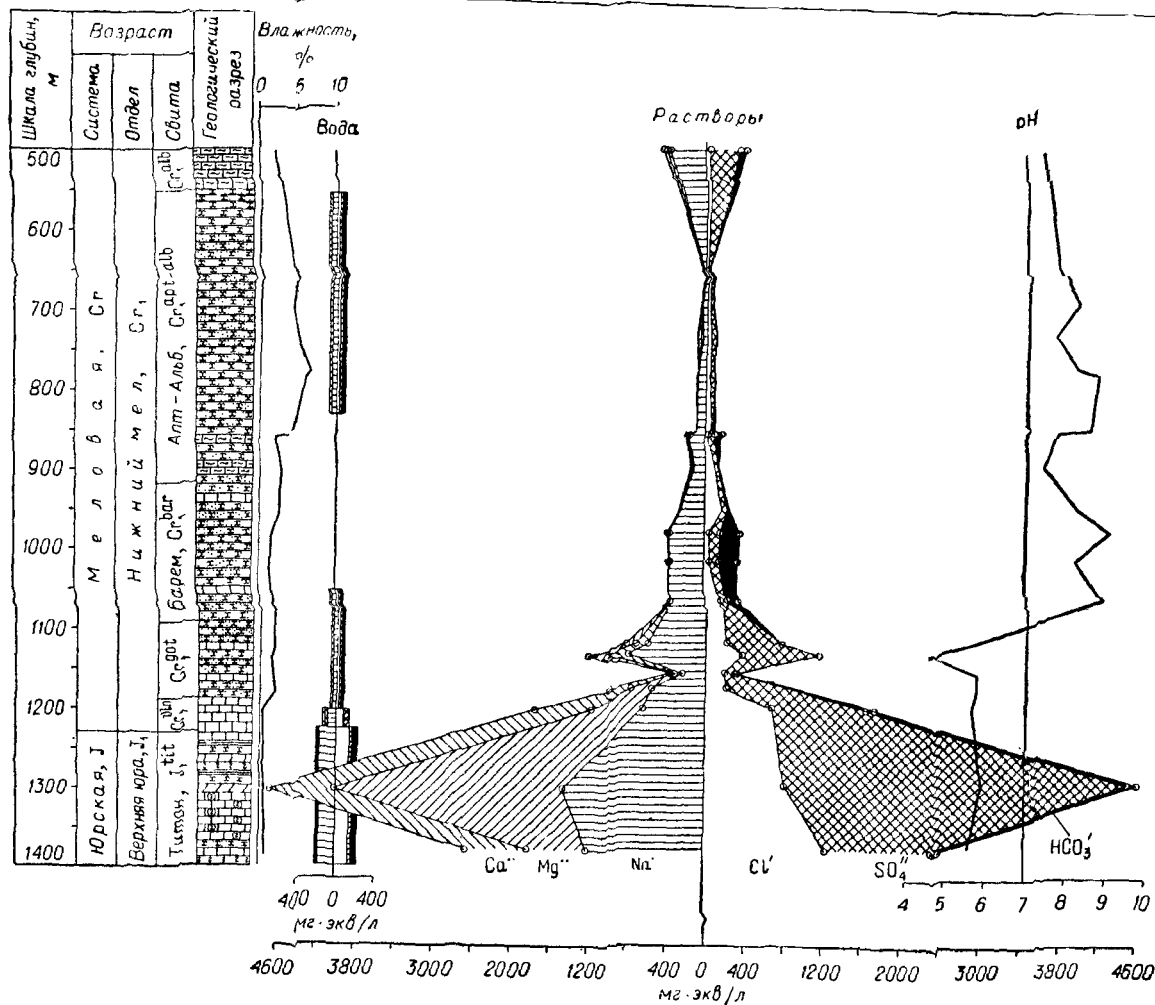


Рис. 55. Скважина
№ 27, Пятигорск.

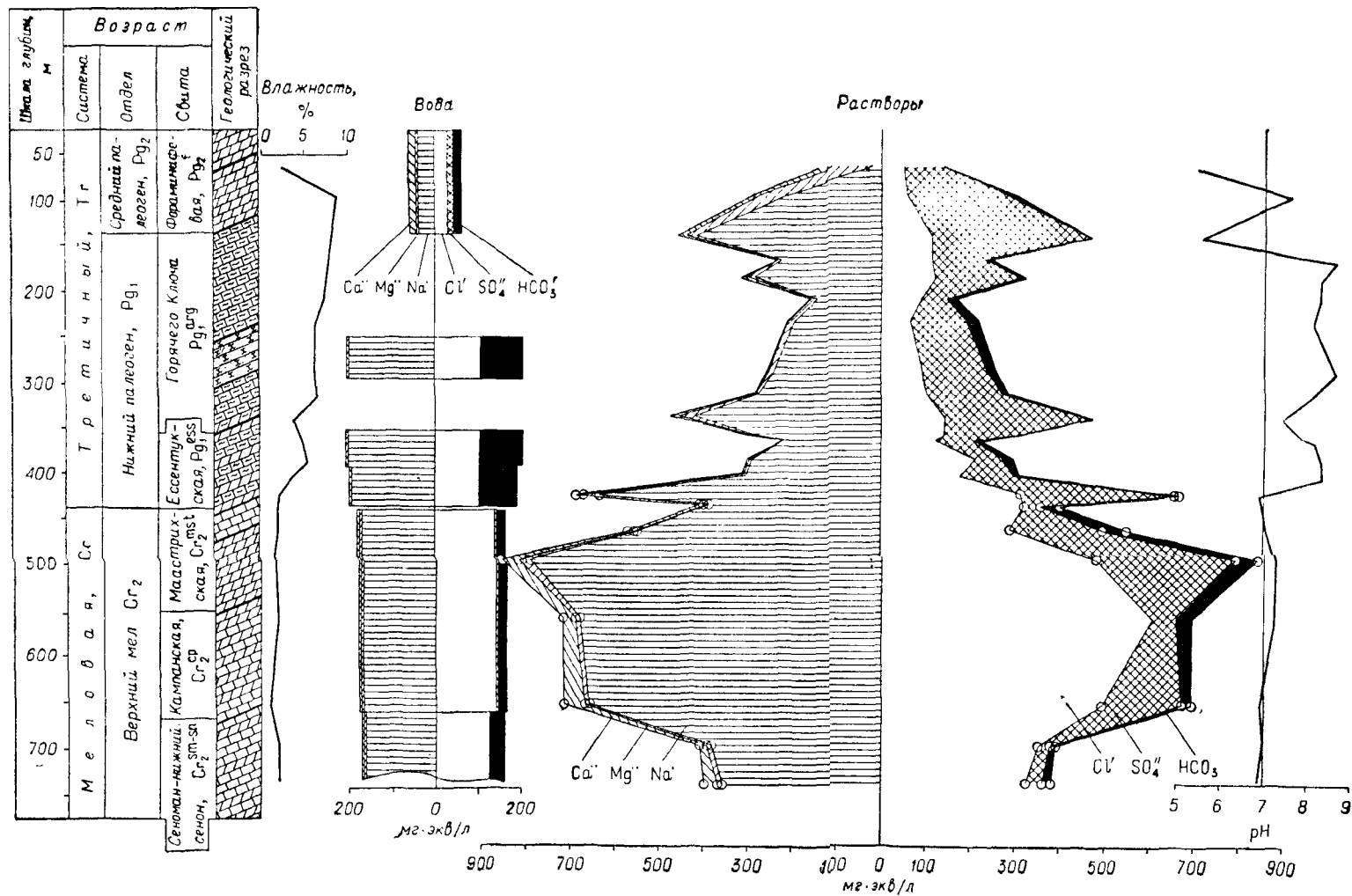


Рис. 56. Скважина № 25, Пятигорск.

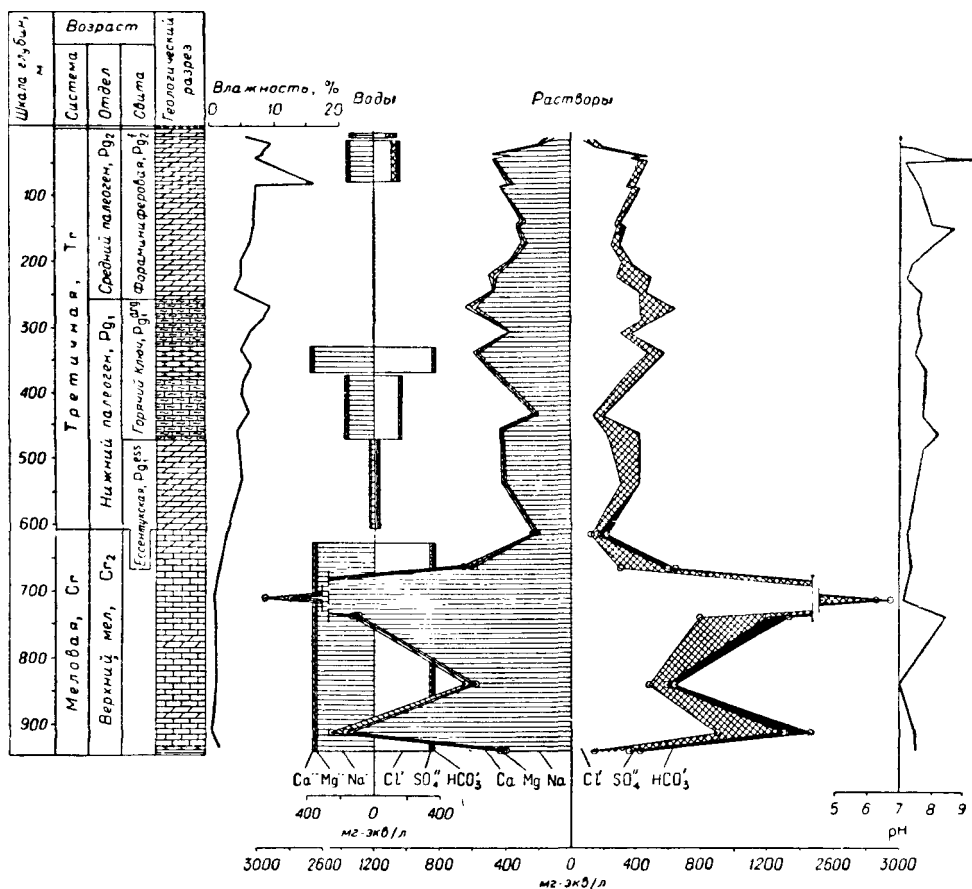


Рис. 57. Скважина № 53, район горы Верблюц.

Вода, полученная из скважины № 41, относится к интервалу, который уже включает подстилающие титон породы палеозоя (серпентиниты). Эта вода имеет очень малую минерализацию (16,6 мг · экв/л).



Горные растворы по скважине № 41 в пределах отложений титона имеют чрезвычайно изменчивую по вертикали минерализацию, причем характерно наличие в определенных слоях весьма концентрированных растворов: содержание электролитов в них достигает 5079 мг · экв/л при подавляющем преобладании ионов натрия и хлора.*

Изменения минерализации растворов совпадают с чередованием минерало-петрографического состава пород, причем, как правило, наименьшая минерализация наблюдается для растворов, выделенных из аргиллитов (глубины 228,3; 302,6; 400 и 430 м), а также из ангидрита с прослойками аргиллита (образец с глубины 335 м), в то время как наибольшая минерализация обнаруживается в породах песчанистых или алевритистых (глубины 250 и 460 м), а также в доломитах (глубины 305 и 365 м).

Высокая минерализация горных растворов, заключенных в доломитах, соответствует приводимому Д. В. Наливкиным (1955, стр. 200) описанию условий распространения «химических доломитов». При этом именно чередование доломитов с пластами гипса, имеющее место в нашем случае, счита-

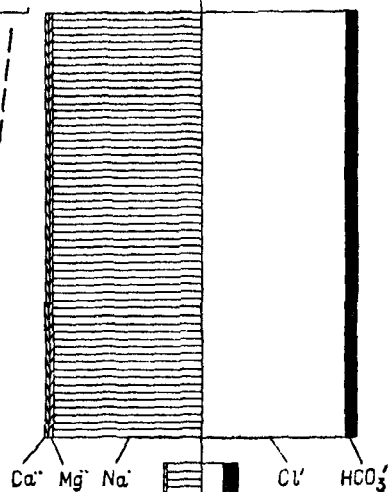
* Близкая картина была получена по скважине № 43, расположенной в 1,5 км от скважины № 41.

ис. 58. Скважины № 51 (вверху) и № 49 (внизу), район с. Ново-Благодарного.

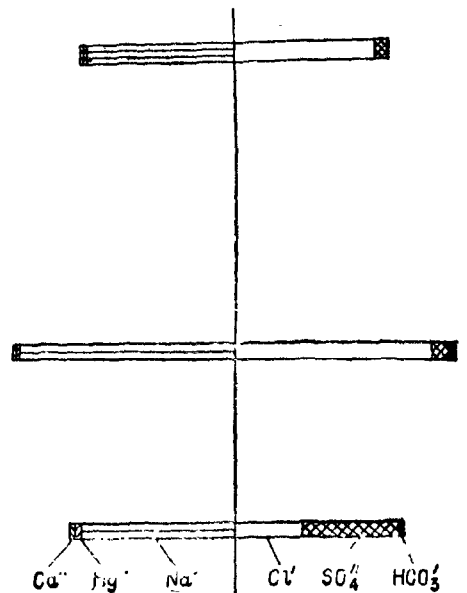
Шкала глубин, м	Возраст			Геологический разрез
	Система			
		Отдел	Свита	
100	Третичная, Тр	Средний палеоген, Рд ₂	Фосфоритово- бая, Рд ₂ ^ф	
150				
200		Нижний палеоген, Рд ₁	Горячий Ключ, Рд ₁ алг	
250				
300				
350				
400	Третичная, Тр	Нижний палеоген, Рд ₁	Ессентукская, Рд ₁ ^{есс}	
450				
500				
550				

Влажность, %
0 5 10

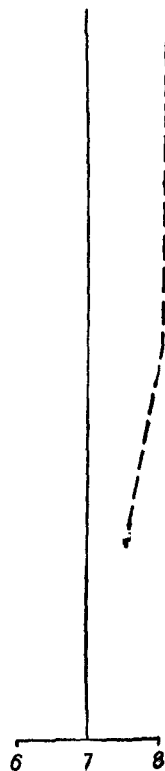
Воды



Растворы



pH



400 200 0 200 400
мг-экв/л

600 400 200 0 200 400 600
мг-экв/л

6 7 8

Шкала глубин, м	Возраст				Геологический разрез
	Система	Отдел	Свита	Горизонт	
	Тг	Рг ₁	Рг ₁ ^{аг}	Рг ₁ ^{аг} ₂	
200					
250	Тг	Рг ₁	Рг ₁ ^{аг}	Рг ₁ ^{аг} ₂	
300					
350					
400	Тг	Рг ₁	Рг ₁ ^{аг}	Рг ₁ ^{аг} ₂	
450					

Влажность, %

0 5 10

Вода

Растворы

рН

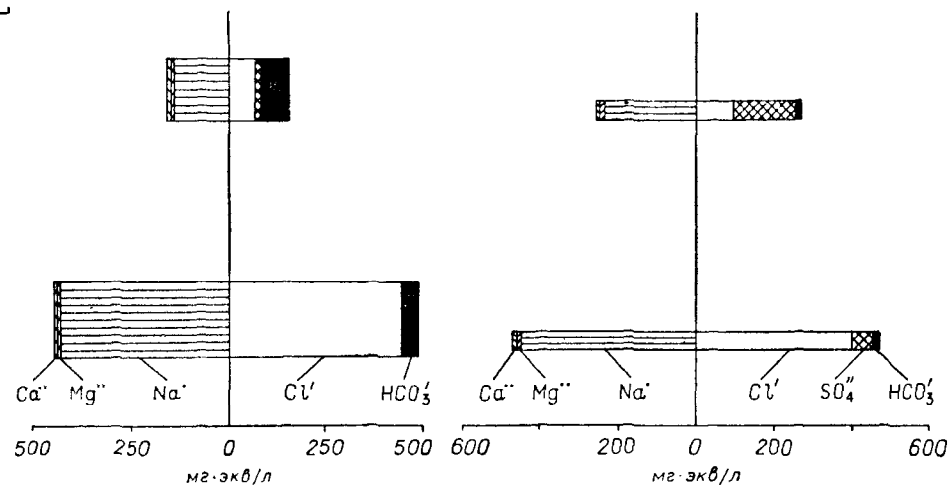


Рис. 59. Скважины № 30 (вверху) и № 32 (внизу), Пятигорск.

ется характерным для обстановки повышенной солености. Муратов (1948) также указывает на приуроченность доломитов к лагунной фации.

Состав растворов является преимущественно хлоридно-натриевым при значительном в некоторых горизонтах содержании ионов кальция.

Величина и характер минерализации горных растворов в основной толще титона, водно-физические свойства пород и отсутствие в них подвижных вод свидетельствуют о застойном режиме растворов, пропитывающих данные слои пород.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемый здесь порядок чередования растворов с высокой и низкой минерализацией — их приуроченность к слоям пород определенного литологического состава — особенно убедительно свидетельствует о непромытости пород. Действительно, если бы понижение минерализации вызывалось большей степенью промытости пород, то оно наблюдалось бы в слоях пород более водопроницаемых — песчанистых и алевритистых. На самом же деле минимумы минерализации относятся к породам глинистым. В дальнейшем мы рассмотрим возможные причины такого соотношения, здесь же отметим только, что оно не может быть объяснено различной степенью промытости пород.

В районе Кисловодска отложения титона представлены пестроцветной толщей — брекчий, песчаниками, глинистыми сланцами и гранитной дресвой.

По данным А. А. Иовдальского (1960), песчаники в этих отложениях составляют 53%, гранитная дресва — 42%, глины и прослой гипса — около 5%. Здесь породы титона водоносны, причем водоносность пластового характера. Наибольшей водообильностью обладает гранитная дресва.

Результаты исследования горных растворов и вод по скважине № 20п., расположенной в г. Кисловодске в периферийной части месторождения, представлены на рис. 51. Здесь в нижней части разреза воды и горные растворы, отвечающие одним и тем же горизонтам пород, близки между собой по общей минерализации и составу. Они относятся к свойственному этим горизонтам сульфатно-кальциевому (гипсовому) типу.

Такая же близость состава вод и горных растворов наблюдается и по скважине № 34 (см. рис. 52), расположенной на левом берегу р. Березовки. Состав вод и растворов здесь сульфатно-кальциево-магниевый*.

Таким образом, в пределах одной и той же свиты пород (титона) обнаруживаются совершенно различные типы горных растворов как по составу, так и по их режиму — степени участия в формировании вод, выводимых скважинами. В то время как в районе Кич-Малки заключенные в породах растворы являются застойными, в районе Кисловодска горные растворы принимают активное участие в формировании минеральных вод.

В более северной части территории КМВ свита титона была вскрыта в районе Пятигорска скважиной № 27 (северный склон горы Машук) на глубине более 1300 м. Здесь титон представлен известняками и песчаниками и содержит растворы весьма высокой минерализации — до 4600 мг · экв/л сульфатно-хлоридно-магнеиево-натриевого типа.

Различие в характере горных растворов в породах титона проявляется, однако, на большом расстоянии по простиранию горизонта пород и при их существенно отличном литологическом составе.

Нижемеловые породы в районе Кавказских минеральных вод представлены доломитизированными известняками валанжина и мощной толщей песчано-глинистых пород, чередующихся с известняками (готерив, баррем, ашг и альб).

* Сходные данные были получены также по скважине № 33, расположенной в долине р. Подкумок.

Горизонт валанжина— один из наиболее водо-обильных, с ним обычно связывается в той или другой степени формиро-вание ряда минеральных источников района, в част-ности сульфатного нарза-на. Водоносность валанжи-на объясняется сильной трещиноватостью доломитизированных известня-ков.

Горные растворы в породах валанжина, по данным, полученным для скважин № 41 на Кич-Мал-ке (см. рис. 50) и № 34 в районе Кисловодска (см. рис. 52), значительно от-личаются от выводимых из этой свиты минеральных вод.

Это соответствует трещинному характеру водоносности пород валан-жина: отсутствию равновесия между растворами, пропитывающими основ-ную массу пород и двигающимися по трещинам водами.

Вышележащие слои пород нижнего мела в общем считались практиче-ски не водоносными. Только в северной части района в альбских и аптских пес-чаниках обнаруживались высоконапорные, маломинерализованные воды. При этом отмечалось (Шагоянец, 1959), что воды встречаются не во всей тол-ще песчаников, а только в редких трещинах, связанных с зонами нарушения пород северо-восточного направления.

Относительно недавно на юго-западном склоне горы Машук из песча-ников апта скважинами № 19 и «Западная наблюдательная» выведена горя-чая углекислая* минеральная вода с большим дебитом— «Горячий нарзан».

Для этих скважин нами исследовался состав горных растворов в пес-чаниках апта в непосредственной близости к горизонту пород, из которого была выделена минеральная вода (рис. 53 и табл. 19).

Общая минерализация горных растворов и воды из песчаника апта, а также концентрация ионов хлора в них очень близки. Однако между ними имеется и существенное различие, заключающееся в том, что в воде содержится очень большое количество свободной угольной кислоты, тогда как в горном растворе содержание ее незначительно. Кроме того, в воде концентрация гидрокарбонатных ионов и ионов кальция выше. Таким образом, коренное различие относится к состоянию карбонатной системы в горном растворе и минеральной воде. Это обстоятельство соответствует пред-ставлениям относительно глубинного происхождения угольной кислоты в минеральных водах района КМВ и доказывает трещинный характер водо-носности песчаников апта. В данной скважине зона трещиноватости пере-секается глубоким кольцевым разломом пород, охватывающим гору Машук и дающим выход глубинным водам.

Для песчаников нижнего мела нами были получены данные, позволяю-щие сопоставить состав горных растворов и вод по другим скважинам,

Т а б л и ц а 19

Сопоставление состава горного раствора и воды из пес-чаника апта. Скважина № 19, Пятигорск

Ион	Горный раствор, глү-биня 309			Вода, интервал 299 — 309 м		
	мг/л	мг-экв/л	экв. %	мг/л	мг-экв/л	экв. %
Na ⁺	1500	65,2	73,3	1504	65,4	65,7
Ca ⁺⁺	291	14,5	16,3	509	25,4	25,5
Mg ⁺⁺	112	9,2	10,4	107	8,8	8,8
Σ _{кат}	1903	88,9	100,0	2120	99,6	100,0
Cl ⁻	1769	49,9	56,1	1447	40,8	41,0
SO ₄ ⁻	1455	30,3	34,1	1263	26,3	26,4
HCO ₃ ⁻	531	8,7	9,8	1983	32,5	32,6
Σ _{ан}	3755	88,9	100,0	4693	99,6	100,0
CO ₂ своб	19,4	—	—	3210	—	—
pH	7,2			5,80		

* Содержание свободной углекислоты в этой воде, по нашим данным (Крюков, За-воднов, Горемыкин, 1962), составляло при повышенном давлении, отвечающем условиям выхода, 3,21 г/л.

расположенным вне зоны выхода горячих углекислых вод (скважина № 11 — см. рис. 54, скважина № 27 — см. рис. 55).

Скважиной № 11, расположенной в направлении ст. Суворовской, из песчаников альба выведена пресная вода с минерализацией менее 1 г/л. Горные растворы имеют здесь в основном сульфатно-натриевый состав, довольно необычный для горных растворов в данном районе.

Минерализация их понижается с глубиной, но остается значительно более высокой, чем минерализация воды. Таким образом, и здесь водоносность имеет трещинный характер, как и для песчаников апта.

Довольно близки по минерализации горные растворы и вода из нерасчлененной толщи альб+апт, в скрытой скважиной № 27 на северном склоне горы Машук.

Для воды здесь вследствие условий гидрогеологического опробования имеем усредненную картину, относящуюся к большому интервалу (около 400 м), тогда как растворы из этой толщи охарактеризованы более подробно. При близости минерализации состав растворов отличается от состава воды прежде всего несколько большей в нижних слоях концентрацией ионов хлора, которая с глубиной еще более возрастает. Рост концентрации хлоридов продолжается и в нижерасположенных песчаниках баррема.

Такого рода различия, примеры которых будут приведены в дальнейшем изложении, носят характер общей закономерности. Они указывают на то, что гидрокарбонатные ионы при их значительной концентрации являются распространенными компонентами трещинных вод глубинного происхождения, тогда как повышенная концентрация хлоридов обычно свойственна невымытым или только частично вымытым из пород горным растворам морского генезиса.

Выше альб-аптских песчаников залегает известково-мергелистая толща верхнего мела.

Эта толща пород (Погорельский, 1958) характеризуется наличием трещинных вод, приуроченных к зонам тектонических нарушений северо-восточного простирания. Воды эти имеют различный состав: от пресных до углекислых соляно-щелочных и соленых вод. Установлено, что соляно-щелочные углекислые минеральные воды (в районе Ессентукского месторождения) поступают в верхнемеловую толщу из глубоких горизонтов*, тогда как хлоридно-натриевые воды являются застойными, свойственными породам верхнего мела.

Эти общие представления, носящие в известной степени гипотетический характер, находят подтверждение в результатах исследования горных растворов.

Наиболее полно во всей толще пород верхнего мела горные растворы исследовались по скважине № 25, расположенной в центре Пятигорского месторождения, и скважине № 53, расположенной между лакколитами гор Верблюд и Бык. Некоторые данные были получены также по скважине № 11 в Суворовском районе и скважине № 27 в районе Пятигорска.

По данным, полученным для скважин № 25 (см. рис. 56) и 53 (см. рис. 57), в породах верхнего мела горные растворы имеют высокую минерализацию — от 400 до 3000 мг · экв/л при значительном преобладании ионов хлора и натрия.

Примечателен резкий максимум минерализации в однородной по минерало-петрографическому составу толще плотных, почти белых известняков, составленных пелитоморфным кальцитом с многочисленными реликта-

* А. Н. Огнльнв еще в 1925 г. приписывал карбонатам в минеральных водах Пятигорска значение компонента, указывающего на участие магматических масс — трахипаритов горы Машук — в формировании их состава.

ми раковин фораминифер (скважина № 53, глубина 709 м). По-видимому, этот максимум указывает на временное значительное увеличение солености бассейна осадконакопления. При этом следует иметь в виду, что, как указывает Д. В. Наливкин (1955), вопреки распространенному мнению карбонатные осадки могут быть приурочены не только к глубоководной фации, но и к мелководной, для которой повышенная соленость является естественной.

Верхнемеловые воды в этих скважинах также хлоридно-натриевые, но минерализация их меньше, чем горных растворов. В скважине № 25 эти воды имеют довольно значительное содержание гидрокарбонатных ионов. Эти соляно-щелочные воды, подобно тому, как отмечалось в отношении вод Ессентукского месторождения, проникают в верхнемеловые породы из более глубоких слоев, что связано с расположением скважины № 25 вблизи от зоны кольцевого разлома (на южном склоне горы Машук) и микротрещиноватостью известняков. В данном случае горные растворы пород верхнего мела, по-видимому, не оказывают значительного влияния на состав вод, имеющих здесь трещинный характер, однако эта роль возрастает в зонах раздробленности верхнемеловых пород.

Отложения нижнего и среднего палеогена на территории Кавказских минеральных вод представлены тремя свитами: ессентукской, сложенной мергелями, свитой аргиллитов и песчаников Горячего ключа, подразделяемой на нижний, средний и верхний горизонты, и фораминиферовой свитой мергелей, которая также делится на три горизонта — оползневый, кумский и киркильский.

Водоносность мергелей ессентукской свиты определяется их трещиноватостью. К мергелям ессентукской свиты и к залегающим в их основании песчаникам приурочены углекислые соляно-щелочные воды ессентукского месторождения, поступающие в эти породы по тектоническим трещинам из более глубоких слоев пород (Огильви, 1914*; Шагоянц, 1958; Погорельский, 1955). На участках незначительной трещиноватости в ессентукских мергелях встречаются застойные хлоридно-натриевые воды высокой минерализации (до 25 г/л).

Для ессентукской свиты горные растворы нами исследовались по скважинам № 11 (см. рис. 54), № 25 (см. рис. 56), № 53 (см. рис. 57) и № 49 (Ново-Благодарное — см. рис. 58). В некоторых из этих скважин мергели переслаивались аргиллитами и песчаниками. Таким образом, ессентукская свита пород не является однообразной.

Горные растворы ессентукской свиты имеют хлоридно-натриевый и гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый состав. Минерализация их выше, чем вод, выведенных из соответствующих горизонтов. Аналогов соляно-щелочных вод среди горных растворов не обнаруживается. Все это подтверждает трещинный характер водоносности ессентукской свиты, причем ее водообильность в рассматриваемых скважинах различна.

Необходимо отметить, что по скважине № 25 отнесенная на рис. 56 к ессентукской свите соляно-щелочная вода, как показал анализ условий гидрогеологического опробования данного горизонта пород, фактически принадлежит вышерасположенному горизонту песчаников свиты Горячего ключа и проникла в ессентукскую свиту по затрубному пространству**.

* Следует отметить, что А. Н. Огильви в цитированной работе в качестве одной из основных задач, связанных с выяснением генезиса ессентукских вод, выдвигал определение содержания различных солей в породах, слагающих разрез под Ессентуками.

** Мы указываем на это обстоятельство как на пример затруднений, связанных с опробованием водоносных горизонтов обычными гидрогеологическими методами.

Соляно-щелочные воды невысокой минерализации обнаружены в эссен-тукской свите скважинами № 49 и 53. Скважиной № 11 воды из этой свиты выведено не было.

Обращают на себя внимание весьма значительные изменения концентрации растворов в эссентукской свите по скважине № 11, сложенной здесь неоднородными породами. Резко выраженный максимум минерализации (около $2900 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$) приурочен к породе, представляющей собой переслаивание микрослоев алевролита и алевролитистого аргиллита. В непосредственно же примыкающем к этой породе слое аргиллита минерализация составляет всего около $600 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$ и падает в нижележащих известняках верхнего мела. Таким образом, здесь, как это было отмечено и для пород титона по скважине № 41 (см. рис. 50), более грубозернистой породе отвечает максимальная минерализация, а аргиллиту — минимальная. С этим связано также и то, что минимальной влажности породы соответствует максимальная минерализация раствора*.

Свита Горячего ключа, как указывалось выше, делится на три горизонта: верхний и нижний — аргиллиты и средний — песчаники. Наибольший интерес представляет средний горизонт, из которого выведены минеральные воды различного состава: хлоридно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевые пятигорского типа, соляно-щелочные эссентукского типа и хлоридно-натриевые. Среди них ценные питьевые минеральные воды Пятигорска: «Теплый нарзан», «Красноармейские» источники, источники соляно-щелочной воды (буровые № 14, 17, 30 и 20), а также хлоридно-натриевые воды в северной части Эссентукского месторождения (буровая № 42 и др.).

Породы свиты Горячего ключа характеризуются слабой водоносностью, осуществляемой системой мелких трещин (Шагоянц, 1958). Это в значительной степени относится и к среднему горизонту песчаников, которые К. А. Прокопов (цитировано по работе Герасимова, 1935, стр. 17—18), впервые расчленивший свиту Горячего ключа, определил как глинистые и глинисто-кремнистые слюдистые песчаники с глауконитом. Во всяком случае, этот средний горизонт не всегда резко выделяется и свита в целом обозначается как аргиллитовая.

Полученные нами материалы по исследованию горных растворов данной свиты относятся к скважинам № 25, 11 и 53, местоположение которых указывалось выше, и к скважинам № 30 и 32 (см. рис. 59), расположенным в центре курортной зоны Пятигорска у северного подножия горы Горячей. Минералого-петрографический состав пород среднего горизонта свиты Горячего ключа, отобранных из этих скважин, в общем близок к приведенному выше, однако по простиранию горизонта наблюдаются существенные различия, которые проявляются также в составе горных растворов и в его соотношении с составом вод, отнесенных к этому горизонту.

Эти различия в основном согласуются с представлениями относительно условий формирования вод свиты Горячего ключа, основанными на гидрогеологических данных и, в частности, на результатах детальных исследований, проводимых в последнее время на территории Пятигорского месторождения.

Основная закономерность заключается в том, что в непосредственной близости от охватывающей гору Машук зоны кольцевого разлома, где в песчаники попадает вода из глубоких водоносных горизонтов, связанная с «коренными» струями пятигорских углекисло-сероводородных вод, горные растворы и воды в песчаниках свиты Горячего ключа существенно отличаются

* Причины такого рода различий в минерализации растворов будут рассмотрены ниже.

по составу. Расположенными здесь скважинами № 25 и 30, а также находящейся между ними скважиной № 17 и рядом других скважин, заложенных в аналогичных условиях, из песчаников свиты Горячего ключа выведены соляно-щелочные воды, тогда как горные растворы в этих породах являются хлоридно-сульфатными, натриевыми. Минерализация горных растворов выше, чем вод. На несколько большем удалении от зоны кольцевого разлома — в скважине № 32 (см. рис. 59) — минерализация воды и раствора становится одинаковой при одинаковом также преобладании ионов натрия и хлора. Некоторое различие сохраняется в содержании в воде гидрокарбонатных ионов. Относительная близость состава горного раствора и воды в горизонте песчаников свиты Горячего ключа обнаруживается также в районе Ново-Благодарного и вблизи лакколлитов гор Бык и Верблюды — в скважинах № 51 и 53 (см. рис. 57 и 58).

Образцы исследованных в этих скважинах пород — сцементированные глинисто-известковистые мелкозернистые песчаники, отличающиеся между собой содержанием карбонатов и илистого материала, образующего прослойки или включения в общей массе породы.

Возможно, что водоносность этого горизонта пород носит на некоторых участках, удаленных от трещин, выводящих глубинные воды, смешанный характер, переходный к водоносности пластового типа, очень незначительной по дебиту. Этим можно объяснить наблюдаемую горизонтальную зональность как горных растворов, так и вод в этом горизонте: сохранение в условиях более застойного режима хлоридно-натриевого состава, свойственного данному горизонту пород, и появление глубинных компонентов вблизи зоны разлома — в области дренажа вод, поступающих из более глубоких горизонтов.

Несколько особые условия выявлены в скважине № 11 (см. рис. 54), расположенной вдали от лакколлитов — на расстоянии около 15 км от горы Машук. Здесь порода среднего горизонта свиты Горячего ключа оказалась не песчанником, а плотным тонкослоистым алевролитистым аргиллитом. Горный раствор, в ней заключенный, хлоридно-натриевый и довольно высокой минерализации (около $600 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$), тогда как вода, отнесенная ко всему интервалу свиты Горячего ключа, имеет минерализацию всего около $50 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. Качественное отличие, как и в других случаях, заключается в более высоком содержании в воде гидрокарбонатных ионов.

Таким образом, в данной скважине вся свита Горячего ключа однородного, свойственного аргиллитам, трещинного характера водоносности, при котором не затрагивается основная масса заключенных в породах растворов.

Наиболее молодые из отложений третичной системы, встреченные в некоторых из исследованных скважин в северной части территории, относятся к среднему палеогену и представлены не везде полным разрезом фораминиферовой свиты пород. Отложения эти, разделяемые на три горизонта — оползневый, кумский и киркильский — сложены мергелями, водоносность которых определяется исключительно их трещиноватостью (Шагоянец, 1958). Воды этой свиты имеют в зоне погружения высокую минерализацию (до 20 г/л) при подавляющем преобладании ионов натрия и хлора.

Имеющиеся немногочисленные данные для горных растворов фораминиферовой свиты относятся к упоминавшимся выше скважинам № 25, 51 и 53.

В оползневом горизонте, по данным для скважины № 51, воды и растворы имеют совершенно одинаковую минерализацию и очень близкий хлоридно-натриевый состав. Сходен состав вод и растворов также в киркильском горизонте по скважине № 53. В скважине же № 25, расположенной, как указывалось выше, вблизи зоны глубокого разлома у горы Машук, состав

вод и растворов существенно различен. Таким образом, и здесь наблюдаются в отношении вод и растворов такого же характера различия, какие отмечались для свиты Горячего ключа.

Для пород олигоцен и надтретичной толщи данных о составе горных растворов мы не имеем.

*
* *
*

Основной вывод из приведенных выше данных заключается в том, что исследование горных растворов и их сопоставление по составу с водами из скважин дает возможность оценить степень участия конкретных слоев горных пород, и прежде всего растворов, пропитывающих эти породы, в формировании состава вод, выводимых из данных горизонтов пород.

Отнесение вод к определенным интервалам пород на основании результатов опробования скважин обычными гидрогеологическими методами определяет, по существу, только местоположение соответствующего коллектора (водоносного горизонта, системы трещин и т. п.), но не решает само по себе вопроса о происхождении вод, в частности об участии вмещающих пород в формировании их состава. Ответ на последний вопрос большей частью основывается на косвенных данных или на более или менее вероятных предположениях. Исследование же горных растворов дает более определенный ответ на этот вопрос.

Если обнаруживается тождество вод и горных растворов для данного горизонта, то этим, во всяком случае, доказывается наличие состояния равновесия между водой и породой. Установленные же существенные различия свидетельствуют о том, что воды являются чуждыми основной массе пород данного горизонта.

Однако естественно, что и исследование горных растворов не дает непосредственных сведений относительно места и условий формирования вод, поступающих с больших глубин. Для многих вод по мере углубления скважин накапливаются факты «негативного» характера, указывающие на то, что воды или существенные компоненты этих вод формируются на еще больших, не достигнутых пока глубинах. Именно так обстоит дело с вопросом относительно глубинных составляющих основных минеральных вод как данного, так и других аналогичных районов молодого вулканизма. Это относится прежде всего к происхождению угольной кислоты в этих водах. Одновременно в отношении других компонентов, происходящих из доступных исследованию пород, определение состава горных растворов может дать непосредственные сведения. Такими компонентами минеральных вод являются, по-видимому, прежде всего хлоридно-натриевые горные растворы морского, лагунного и т. п. комплексов, могущие быть сингенетичными данным породам.

Во всяком случае, существенным условием для выяснения генезиса минеральных вод является решение (положительное или отрицательное) вопроса об участии в формировании состава вод контактирующих с ними пород и, прежде всего, содержащихся в породах растворов.

Другой стороной проблемы взаимоотношения вод и пород является вопрос об оценке «промытости» структур горных пород, играющей, как известно, весьма важную роль в характеристике гидрогеологических условий генезиса подземных вод и в построении классификационных схем их зональности (Игнатович, 1944, 1950). Однако применение этой классификации затрудняется из-за отсутствия надежных критериев степени промытости.

Кажется парадоксальным, что о степени промытости пород до сих пор фактически судили только по составу вод и общему характеру их динамики,

тогда как значение основного и непосредственного критерия — состава заключенных в породах растворов — не принималось во внимание*.

Сопоставление состава вод и горных растворов при учете других данных позволяет оценить степень промытости пород и характер их водоносности**.

В плотных, водонепроницаемых в своей массе породах наличие вод, существенно отличных по составу от горных растворов, свидетельствует о трещинном характере водоносности. При этом основной объем пород остается непромытым или промытым частично (диффузно).

Тождество вод и растворов в таких же водонепроницаемых породах указывает на застойный режим. Ничтожный «капельный» дебит вод в этих горизонтах может быть обусловлен микротрещиноватостью или незначительной локальной пористостью пород, которые во всем объеме являются непромытыми.

Представления о промытости структуры, основанные только на составе вод, могут быть кажущимися, зависящими от интенсивности движения вод по трещинам. При меньшей проточности состав вод может указывать на застойность, при большей на промытость, хотя в том и в другом случае основная масса пород может сохранять первичные растворы.

При одинаковом составе вод и растворов в водопроницаемых породах в зависимости от условий залегания их и общей гидрогеологической обстановки находящиеся в них воды отвечают как застойному режиму, так и режиму активного водообмена. О степени промытости таких пород в некоторых случаях представляется возможным судить, сопоставляя состав вод и растворов по простиранию данного горизонта, в частности, на участках различной глубины погружения, различной удаленности от зон тектонического нарушения пород и т. п.

Конкретные примеры указанных соотношений были рассмотрены нами выше при обсуждении экспериментального материала. Для обоснования заключений, имеющих более частное значение, потребовалось бы использование обширных описательных материалов гидрогеологического, минералого-петрографического и общего гидрохимического характера, что выходило бы за пределы поставленных нами задач.

С другой стороны, приведенные данные, так же как и излагаемые ниже результаты исследования горных растворов в других районах, могут иметь значение не только в связи с выяснением вопросов генезиса минеральных и других подземных вод, но и представлять более общий, геологический, интерес. Такого рода выводы, связанные главным образом с установлением характера стратификации горных растворов, излагаются нами в специальном разделе.

ГОРНЫЕ РАСТВОРЫ РАЙОНА СТРОИТЕЛЬСТВА ВОЛЖСКОЙ ИМ. XXII СЪЕЗДА КПСС ГЭС

Изучение подземных вод входит в комплекс геологических изысканий, проводимых на различных этапах проектирования и строительства гидроэлектрических станций. Эти работы имеют особенное значение в тех

* Существовавшее положение не могло быть целиком оправдано отсутствием методов исследования горных растворов, так как для оценки концентрации в них ионов хлора во многих случаях мог быть использован метод водных вытяжек.

** Мы здесь не касаемся случаев несоответствия состава вод и горных растворов, обусловленных техническими погрешностями, допущенными при опробовании водоносных горизонтов.

случаях, когда строительство ведется в водоносных грунтах, — такова особенность многих гидростанций, построенных и строящихся у нас в Союзе.

Обычные цели гидрогеологических и гидрохимических исследований заключаются при этом в изучении характера водоносности пород, химического состава подземных вод, их генезиса, динамики и режима, а также соотношения состава вод со стратиграфией и литологией отложений. Практически важное значение имеет установление связи между водоносными горизонтами, в частности, возможности проникновения глубинных напорных вод в зону строительства сооружений. Наличие таких вод не только приводит к усложнению строительных работ, но и может вызвать поднятие грунтов, слагающих дно котлована, и прорыв их. В связи с этим одной из важных задач гидрогеологических и гидрохимических исследований является обоснование технических мероприятий по понижению уровня грунтовых вод как в ходе строительства, так и в период эксплуатации сооружения. Важным является, кроме того, определение агрессивности вод по отношению к сооружениям.

Такие общие задачи стояли и при изысканиях в районе строительства Волжской ГЭС. В частности, здесь большое практическое значение имели вопросы, связанные с функционированием системы глубинного водоотлива, служившей для понижения уровня грунтовых вод в период строительства.

Геологическое строение и гидрогеологические условия района строительства Волжской ГЭС сложны и не имеют полных аналогов в районах уже построенных сооружений. Обилие водоносных горизонтов и их сложная взаимосвязь, пестрый характер грунтов, особенности процессов формирования химического состава вод требовали уточнения и дополнения гидрогеологических и гидрохимических данных, входящих в обычный комплекс подобных исследований. Этой цели и послужило изучение состава горных растворов в районе строительства, а также проведение некоторых специальных исследований по выяснению их роли в формировании состава подвижных вод.

Поскольку такого рода работы проводились впервые, они носили в некоторой степени поисковый и методический характер — предполагалось выяснить общие возможности использования метода изучения горных растворов при подобных изысканиях.

Однако это исследование имело и непосредственное значение для данного строительства и должно было отвечать на конкретные вопросы, требовавшие освещения в техническом проекте.

Одной из особенностей подземных вод в районе сооружений ГЭС явилось значительное распространение среди них железистых вод. Значение этого обстоятельства полностью выяснилось только в ходе строительства, когда образование железистых осадков в скважинах глубинного водоотлива стало приводить к закупорке фильтров и серьезным перебоям в работе системы водопонижения. Помимо того, возник вопрос относительно возможности закупорки железистости осадками дренажной системы, которая должна работать уже в период эксплуатации сооружения. Таким образом, появилась необходимость исследования окислительно-восстановительного состояния вод и пород в районе строительства, которое и было проведено параллельно с изучением горных растворов.

Эти исследования имели самостоятельное назначение в той части, в которой они касались характеристики окислительно-восстановительного состояния различных вод (источников, скважин и т. п.), и особенно условий окисления вод в системе водопонижения. Вместе с тем они были тесно связаны с исследованием горных растворов, так как генезис железистых вод обусловлен окислительными процессами, протекающими в среде горных растворов. Поэтому, помимо общих данных о составе горных растворов, мы

рассмотрим здесь и результаты исследования их окислительно-восстановительного состояния.

Район строительства Волжской ГЭС хорошо изучен со стороны геологии и гидрогеологии благодаря работам Отдела геологических изысканий и 11-й экспедиции Гидропроекта МЭС, на основании которых составлено приводимое ниже краткое описание района наших работ.

Основные из исследованных нами скважин расположены на правом берегу Волги в районе примыкания плотины (рис. 60). Высокое правобережье сложено нижнетретичными породами, которые вдали от реки перекрываются толщей ергенинских песков верхнетретичного возраста. Четвертичные отложения здесь развиты слабо, выполняя главным образом отрицательные формы древнего рельефа.

Скважинами пройдены в основном нижнетретичные палеогеновые отложения. Некоторыми из них вскрыты и породы верхнего мела — маастрихт (Cr_2^{mst}) и сантон (Cr_2^{snt}).

Палеогеновые отложения бучакской (Pg^{bch}) и царицынской (Pg^{tz}) свит представлены преимущественно в разной степени сцементированными и трещиноватыми песчано-алевритовыми породами, песчаниками, песками и алевролитами. Пролейская свита (Pg^{pr}) сложена в верхней части песками, песчано-алевритовыми породами и песчаниками, в нижней — алевролитами и песчаниками.

В камышинской (Pg^{km}) и сызранской (Pg^{sr}) свитах верхние рыхлые породы сменяются глинистыми алевролитами, опоковидными песчаниками и опоками. Отложения маастрихта и сантона сложены главным образом крепкими алевролитами, алевритами, опоками; часто встречаются глины.*

Таким образом, основные черты правобережья в данном районе определяются переслаиванием пород, различных по механическому составу, прочности и водопроницаемости. Такое геологическое строение определяет довольно сложные условия циркуляции подземных вод, особенно характерные для верхних свит.

По условиям залегания и гидрогеологическим свойствам в коренных породах Волгоградского района выделены соответственно свитам пород и водоносные горизонты: бучакско-царицынский, пролейский, камышинский, сызранский и маастрихтский.

При изучении горных растворов с целью выяснения их роли в генезисе вод наиболее важным является установление степени соответствия их состава составу вод, получаемых из скважин. Ввиду того, что этот вопрос имеет в настоящее время в значительной степени методический характер, приводимый здесь материал относится к избранным скважинам изучаемого района, для которых получены наиболее полные данные**. Все эти скважины

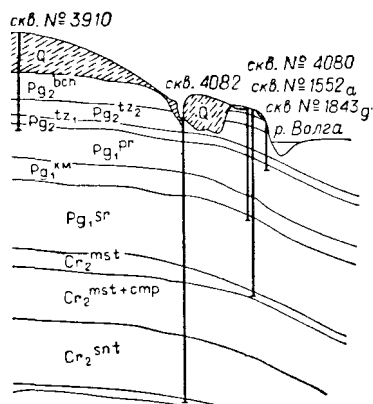


Рис. 60. Схема расположения скважин района строительства Волжской им. XXII съезда КПСС ГЭС.

* Для обозначения пород мы пользовались номенклатурой, принятой Отделом геологических изысканий Гидропроекта МЭС.

** Более подробная характеристика состава горных растворов всего района строительства для образцов пород, полученных не только из буровых скважин, но также из шурфов и закопок (в котлованах), дана в диссертации Н. П. Цыба (1959).

расположены в одном створе на правобережье Волги. При этом одна из скважин (№ 1843) была пробурена со специальной целью — получить материалы для детального сопоставления состава горных растворов и вод.

Скважины проходились колонковым бурением. По возможности отбирались образцы из всех встречающихся при бурении разностей пород каждой свиты. Только рыхлые обводненные пески проходились без отбора керна.

При отборе проб воды изоляция смежных горизонтов осуществлялась или обсадными трубами, или тампонами. Пробы воды отбирались из скважин после двух-трехкратного тартанья (по отношению к объему воды в скважине) и восстановления уровня или (для высоконапорных горизонтов) после самозлива в течение нескольких часов. Почти по всем скважинам (за исключением одной) количество отобранных проб воды было значительно меньшим, чем образцов для исследования горных растворов. Кроме того, пробы воды часто относились к большим интервалам.

Выделяли растворы из пород методом отпрессовывания. Благодаря тому, что пробы обладали относительно благоприятными для выделения растворов физическими свойствами, применялись сравнительно небольшие давления — порядка 500—1000 кг/см².

Сопоставление состава горных растворов с подвижными водами водоносных горизонтов производилось в целом по свите пород. В некоторых случаях — при бурении со специальной, опытной целью — имела возможность произвести сопоставление горных растворов и вод, отобранных в одном интервале и отнесенных к одной и той же породе*.

Состав горных растворов и вод из скважин

Профили состава горных растворов и величины их рН по отдельным скважинам представлены на рис. 61—64. Там же изображены результаты анализа вод, отнесенных по гидрогеологическим данным к определенным интервалам, а также литологические разрезы скважин.

Скважина № 1843 (см. рис. 61). Данной скважиной вскрыты отложения бучакской, царицынской и верха пролейской свит. По скважине имеется анализ 13 проб горных растворов и столько же проб воды.

Прежде всего следует отметить, что состав горных растворов значительно меняется по вертикали, в то время как состав вод из разных горизонтов остается относительно постоянным.

Сопоставление состава горных растворов из песчаных и песчано-алевритовых пород верхнецарицынских и пролейских отложений с подвижными водами тех же горизонтов выявляет их сходство в типе и минерализации. Как растворы, так и воды являются здесь хлоридно-кальциевыми или хлоридно-магниевыми-кальциевыми** с минерализацией 3—7 г/л. Для верхних горизонтов характерны очень низкие значения рН: 3,8—5,5.

Растворы, выделенные из царицынских алевритов и аргиллитов, особенно в интервале 35—40 м, имеют невысокую минерализацию — в 2—3 и даже в 6 раз (на глубине 37, 8 м) меньшую, чем воды из скважины для тех же горизонтов.

Глубокое отличие горных растворов в толще алевритов и аргиллитов от вод из скважины тех же горизонтов объясняется, очевидно, тем, что в

* Вопросы, связанные с методикой исследования горных растворов из пород данного района (состав последовательных фракций, сравнение горных растворов и вытяжек), рассмотрены в статье Н. П. Цыба и П. А. Крюкова (1959).

** При наименовании вод названия катионов и анионов располагаются в порядке возрастания их содержания в воде.

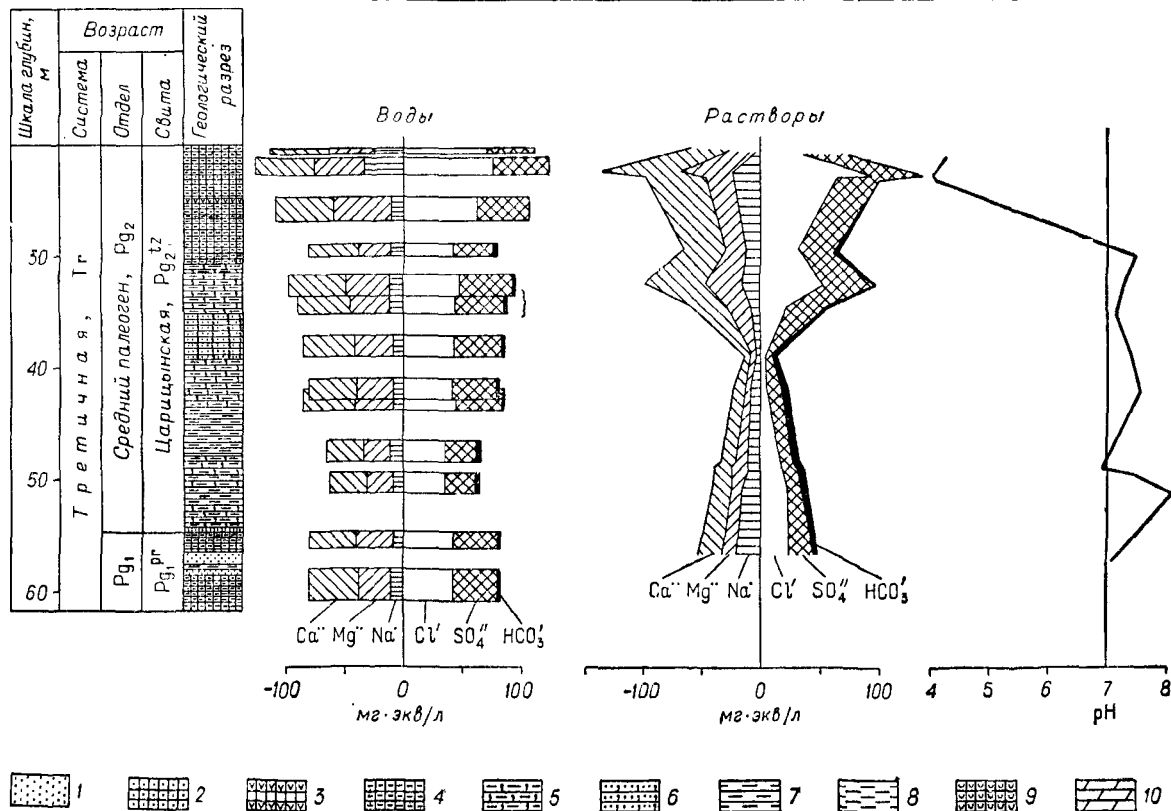


Рис. 61. Скважина № 1843д, Волжская им. XXII съезда КПСС ГЭС.

Обозначения к рис. 61—64: 1 — песок мелкозернистый; 2 — песчаник крепкий; 3 — песчаник средний; 4 — песчано-алевритовая порода; 5 — алеврит глинистый; 6 — алеврит песчаный; 7 — аргиллит; 8 — глина; 9 — опока; 10 — мергель.

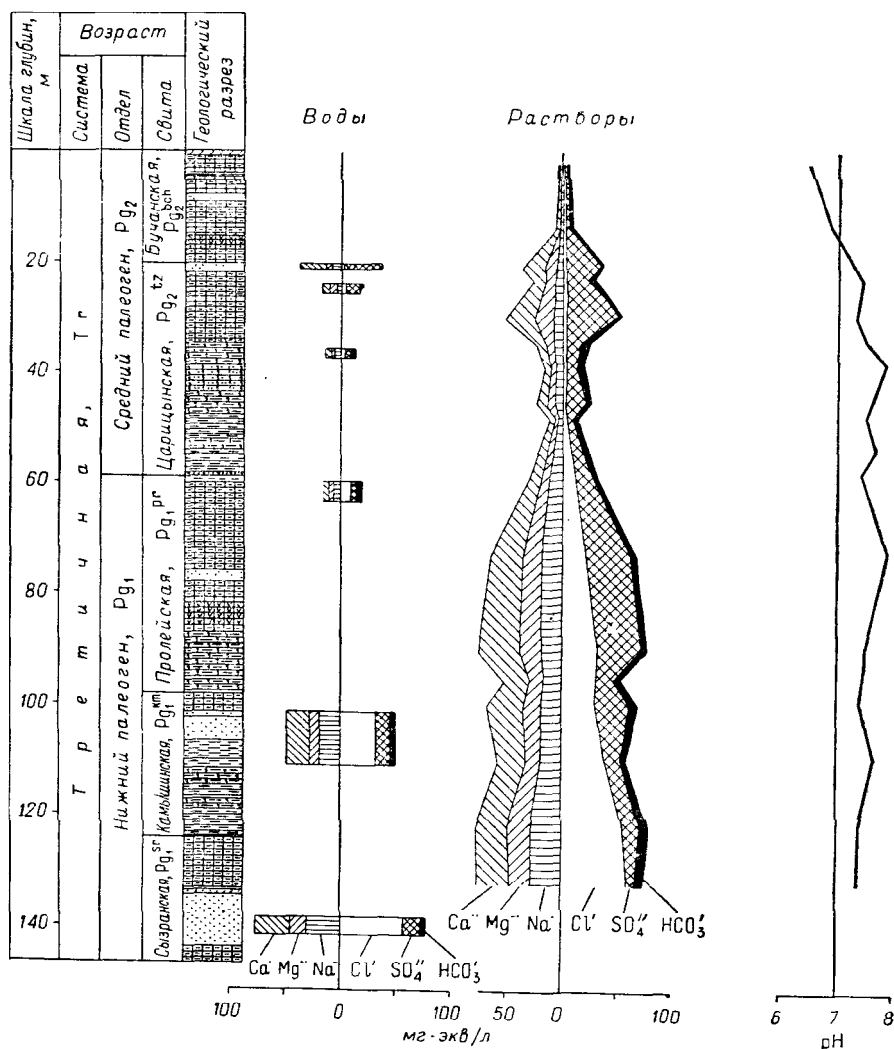


Рис. 62. Скважина № 4080, Волжская им. XXII съезда КПСС ГЭС.

трещинах этих пород циркулируют воды, чуждые данным породам. По гидрогеологическим данным в районе расположения скважины коэффициент фильтрации для толщи алевролитов колеблется от десятых долей метра до 9 м в сутки, что указывает на неоднородную трещиноватость этих пород. Расположенный ниже высоконапорный пролейский водоносный горизонт благодаря трещиноватости алевролитов и аргиллитов частично здесь разрушается. Пролейская вода с высоким содержанием хлоридов оказывает, по видимому, влияние на вышележащие царицынские слои рыхлых пород, где не только в водах, но также и в горных растворах содержание хлоридов доходит до 60—90 мг · экв/л.

Такое высокое содержание хлоридов в царицынском горизонте является нехарактерным для данного района. Обычно, судя по результатам исследования горных растворов для соседних скважин и общим гидрогеологическим данным, здесь распространены сульфатные воды с невысоким содержанием хлоридов: 10—20 мг · экв/л.

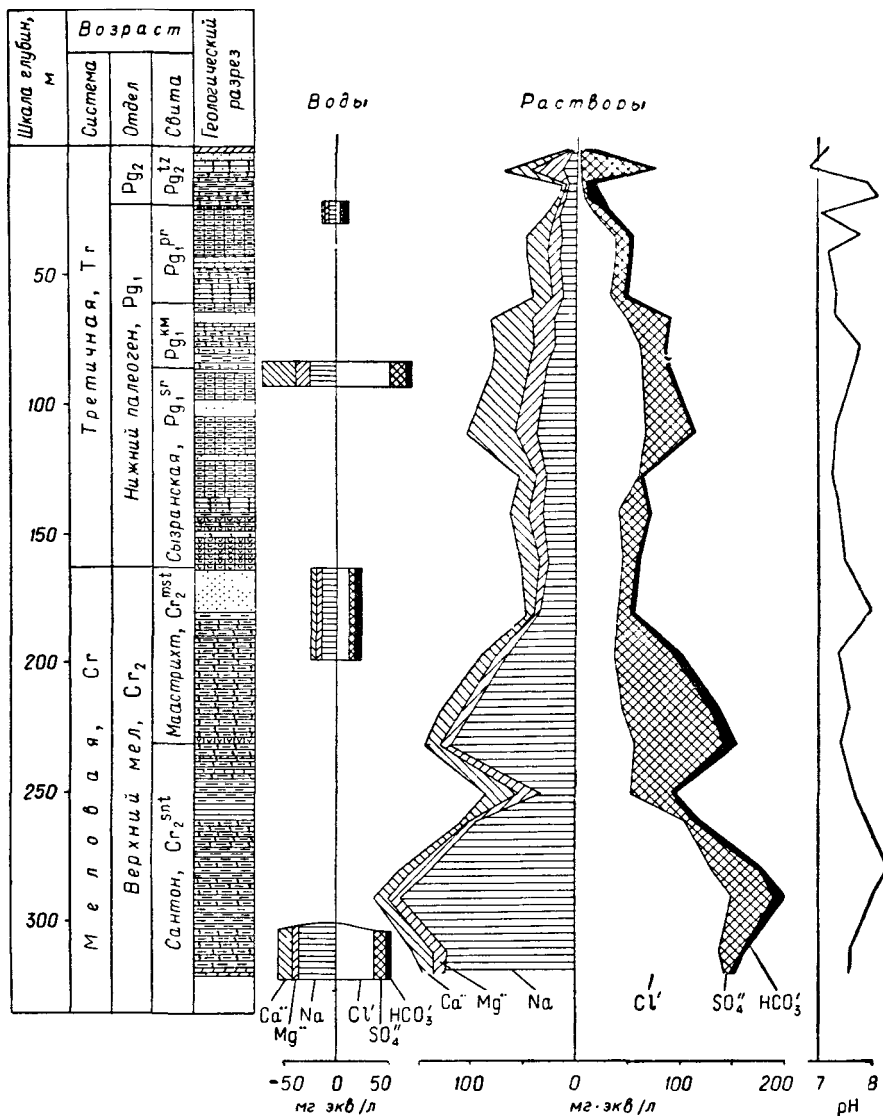


Рис. 63. Скважина № 4082, Волжская им. XXII съезда КПСС ГЭС.

Таким образом, результаты анализа горных растворов по данной скважине (малая минерализация растворов в алевритах и аргиллитах и высокое содержание хлоридов в вышележащих рыхлых породах) дополняют гидрогеологические данные, свидетельствующие о большой трещиноватости пород, и указывают на наличие локальной разгрузки пролейских вод в породы царьцынского яруса. Этим же может быть объяснена и незначительная разница в составе вод из скважины, отобранных из разных горизонтов.

Скважина № 4080 (см. рис. 62). По данной скважине выполнен анализ 6 проб воды и 19 проб горных растворов, выделенных из кернов бучакских, царьцынских, пролейских, камышинских и сызранских пород в интервале от 3 до 132 м.

Царьцынский водоносный горизонт представлен тремя пробами воды: из горизонта песков, из толщи песчано-алевритовой породы и из глинистых

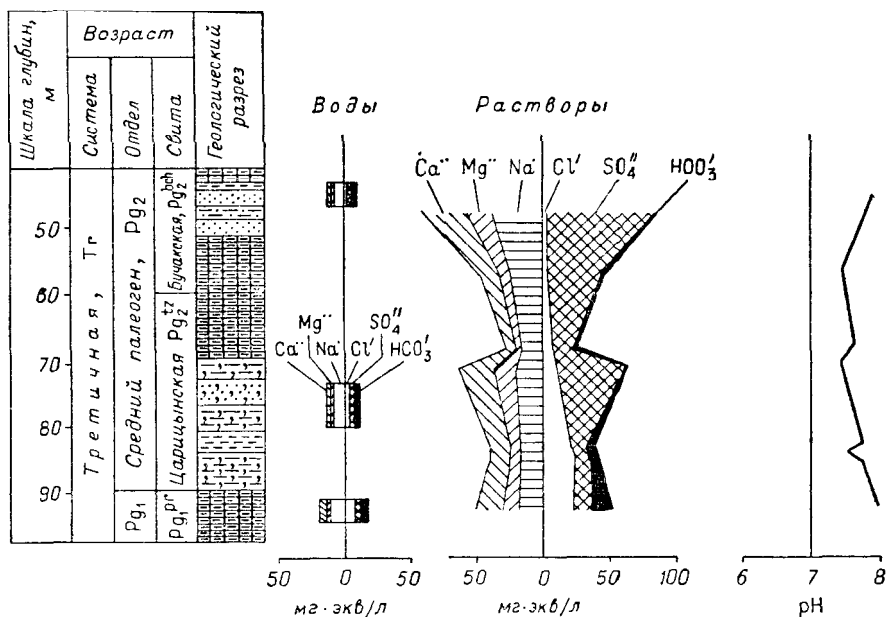


Рис. 64. Скважина № 3910, Волжская им. XXII съезда КПСС ГЭС.

алевролитов. Все эти воды сульфатные, со смешанным содержанием катионов; для воды из алевролитов заметно уменьшение минерализации по сравнению с вышележащими горизонтами. Растворы, выделенные из пород этой свиты, являются также сульфатными, с заметным преобладанием ионов Ca^{++} и Mg^{++} в катионном составе для рыхлых пород и повышением относительного содержания ионов Na^+ для малопроницаемых алевролитов и аргиллитов.

Вода пролейского горизонта представлена одним образцом, отобранным из верхней пачки песчано-алевритовой породы. Эта вода принадлежит к обычному для этого горизонта сульфатно-хлоридному типу ($\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}'} = 0,7$).

Более подробно охарактеризована пролейская свита в отношении состава горных растворов. Они отличаются значительно большей минерализацией, чем вода из скважины, причем минерализация повышается с глубиной, а также более высоким относительным содержанием ионов SO_4^{--} ($\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}'} = 1,2-2$). Только в нижнем слое наблюдается преобладание ионов Cl' над SO_4^{--} ($\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}'} = 0,48$).

Вода камышинского водоносного горизонта, отнесенная к горизонту песков, является хлоридно-натриево-кальциевой с минерализацией около 3 г/л, коэффициентами $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}'} = 0,6$, $\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}'} = 0,4$ и близка по составу к горным растворам этой свиты.

Наконец, для сызранского водоносного горизонта имеется всего один анализ раствора из песчано-алевритовой породы, расположенной выше горизонта водоносных песков, и один образец воды, отобранный из этих песков. Вода и раствор имеют близкий состав и являются хлоридно-кальциево-натриевыми водами с минерализацией около 4,5 г/л.

Таким образом, по данной скважине значительная разница в составе воды и горных растворов наблюдается только для пролейского горизонта.

Скважина № 4082 (см. рис. 63). В изучаемом районе данная скважина является самой глубокой и проходит породы маастрихта и сантона. Для нее от 5 до 325 м имеется анализ 25 проб горных растворов и 4 проб воды.

Скважина расположена в балке, поэтому бучакско-царицынские породы здесь представлены всего 20-метровой толщей.

Обращают на себя внимание высокая общая минерализация и подавляющее преобладание ионов SO_4^{2-} (97 экв. % от суммы анионов) в растворе, выделенном из нижецарицынских аргиллитов. Эти необычные для данных пород показатели объясняются, очевидно, окислением пиритов, содержащихся в тонкодисперсном состоянии в аргиллитах, которые на данном участке находятся в зоне окисления.

Пролейская свита охарактеризована четырьмя образцами горных растворов и одной пробой воды, отобранной из верхней пачки песчано-алевритовой породы в интервале 22—30 м. Вода имеет смешанный анионный состав (хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатный) с преобладанием в катионном составе ионов Na^+ и минерализацией до 1 г/л.

Раствор, выделенный из песчано-алевритовой породы пролейской свиты, отобранной на глубине 25 м, является гидрокарбонатно-натриевым. Образец керна из той же породы, но залегающей на 5 м ниже, имеет состав раствора хлоридно-сульфатно-натриевого типа с минерализацией около 2 г/л. Два образца горных растворов, выделенные из песчано-алевритовой породы и алевролитов, разделенных между собой 2,5-метровой толщей песков, имеют одинаковый состав и характеризуются как хлоридно-натриево-кальциевые с минерализацией около 3 г/л.

Таким образом, здесь, как и в скважине № 4080, в пределах пролейской свиты горные растворы имеют различный состав: с глубиной возрастает общая минерализация, концентрация ионов Cl^- и относительное содержание ионов Ca^{2+} . Верхние слои пород, по-видимому, находятся под влиянием вышележащих водоносных горизонтов, содержащих воды с меньшей минерализацией.

Горные растворы пролейской свиты обладают значительно большими общей минерализацией и содержанием сульфатов, чем подвижные воды, охарактеризованные как нашими анализами, так и анализами вод из соседних скважин.

Камышинский водоносный горизонт пройден этой скважиной без отбора проб воды, но, по аналогии со скважиной № 4080, в данном горизонте следовало ожидать хлоридно-натриево-кальциевую воду.

Горные растворы камышинской свиты представлены тремя анализами. Раствор из песчано-алевритовой породы на глубине 63 м имеет состав, сходный с растворами нижних горизонтов пролейской свиты. Растворы, выделенные из глины и аргиллитов, отличаются минерализацией в 2 раза большей, чем раствор из песчано-алевритовой породы. Растворы являются хлоридными со смешанным катионным составом и минерализацией более 5 г/л.

Вода сызранского водоносного горизонта, отнесенная к интервалу 85—95 м, по составу и минерализации близка к растворам, пропитывающим песчано-алевритовую породу в том же интервале, и характеризуется как хлоридно-натриево-кальциевая (отношение $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} = 0,5 - 0,6$) с минерализацией 4,5—5 г/л.

В горных растворах более глубоких слоев этой свиты возрастает относительное содержание ионов Na^+ , и они являются хлоридно-натриевыми (отношение $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} = 0,7 - 0,9$) с минерализацией 3 г/л. Здесь заметно существенное отличие растворов верхнесызранских отложений от нижнесызранских, сложенных мощной толщей трещиноватых опок с прослоями опоковидных песчаников и алевролитов. В данной скважине эти по-

роды проходились без опробования на водоносность, но сходство состава горных растворов из опок по скважине № 4080, а также одинаковый состав горных растворов и подвижных вод в толще опок в скважине № 1442а позволяют считать, что в этой толще заключен самостоятельный водоносный горизонт. Таким образом, в толще сызранских отложений выделяются два разных водоносных горизонта: один приурочен к горизонту песков и распространяется на более плотные песчано-алевритовые породы, другой заключен в трещиноватых опоках.

Растворы, пропитывающие песчано-алевритовые породы маастрихта, отделенные почти 20-метровой толщей водоносных песков от нижнесызранских опок, имеют сходный состав с горными растворами из этих опок. Эти результаты подтверждают данные о вероятной гидравлической связи между горизонтом нижнесызранских опок и кровлей маастрихта.

Вода из скважины, отнесенная к интервалу 166—202 м, хотя и является хлоридно-натриевой, но обладает вдвое меньшей минерализацией, чем горные растворы в этом интервале.

Малопроницаемые породы на глубине 200—250 м ($\text{Cr}_2^{\text{cmp}} + \text{Cr}_2^{\text{mst}} + \text{Cr}_2^{\text{snt}}$) пропитаны хлоридно-сульфатно-натриевыми растворами. Ниже, до глубины 326 м, горные растворы в таких же плотных породах хлоридно-натриевые с высокой минерализацией — до 10 г/л. Содержание ионов Na^+ в них достигает 80 экв. % и ионов Cl^- — 70—93 экв. %.

В подошве скважины вскрыты крепкие опокovidные мергели и опоки. Очевидно, к этим породам приурочен или по ним проникает из глубины мощный высоконапорный водоносный горизонт. Но скважина, начиная с глубины 155 м и до 326 м, проходила без обсадки трубами, поэтому и вода, вскрытая на этом общем интервале, смешалась с водой водоносного горизонта, ранее обнаруженной на глубине 166—202 м, из-за чего было затруднительно также установить напор для верхней и нижней толщ. Было только отмечено, что вода в интервале 155—326 м самоизливающаяся, в то время как уровень воды верхней зоны устанавливается ниже поверхности земли.

Высокая минерализация горных растворов в толще малопроницаемых пород на глубине 200—323 м позволяет считать маломинерализованную подвижную воду, отнесенную к интервалу 155—326 м, чуждой данной толще пород.

Скважина № 3910 (см. рис. 64) расположена в районе Волго-Донского водораздела. Горные растворы и воды из скважины относятся к бучакской, царицынской и верху пролейской свиты.

Сопоставление состава горных растворов и вод из скважины выявляет глубокую разницу между ними по всей глубине скважины.

Горные растворы бучакской и верхнецарицынской свит являются сульфатными с преобладанием ионов Na^+ в катионном составе и минерализацией 2—6 г/л. В растворах, выделенных из нижнецарицынских алевролитов и песчано-алевритовой породы пролейского горизонта, хлориды преобладают над сульфатами, ионы Na^+ — над ионами Ca^{++} , и минерализация равна 2,5—3 г/л.

Три образца воды, характеризующие бучакско-царицынский и пролейский водоносные горизонты, являются натриевыми водами со смешанным анионным составом, причем, хотя в воде пролейского горизонта и замечается повышение содержания ионов Cl^- , но оно очень незначительно. Минерализация воды невелика — до 1 г/л.

Различие между горными растворами и водами из скважины в этом случае, очевидно, следует связать с тем, что скважина находится в районе, близком к зоне питания бучакско-царицынского и пролейского водоносных горизонтов, поэтому подвижные воды, вероятно, здесь далеки от равновесного состояния с породами. Отсюда и невысокая их минерализация по сравнению

с минерализацией горных растворов. Вследствие того, что здесь бучакско-царицынский и пролейский водоносные горизонты находятся в сходных условиях формирования, воды их незначительно отличаются друг от друга.

*
*
*

Приведенный материал иллюстрирует случаи различного соотношения горных растворов и подвижных вод. Состав горных растворов может быть близок к составу вод из скважин или отличаться от него в зависимости от конкретной гидрогеологической обстановки, а также от технических условий опробования скважин на подвижные воды.

Сходство состава горных растворов и подвижных вод наблюдается большей частью в относительно изолированных, сформировавшихся водоносных горизонтах, сложенных как рыхлыми, так и плотными трещиноватыми породами. Примером такого совпадения могут служить песчано-алевритовые породы и трещиноватые опоки сызранских и камышинских отложений (скважины № 4080 и 4082). В открытых, близких к поверхности водоносных горизонтах совпадение состава наблюдается не всегда, а только для рыхлых — песчаных и песчано-алевритовых — пород, например, для верхних горизонтов царицынских отложений (скважины № 1843 и 4080).

Отношение воды к данной породе можно считать доказанным при соответствии состава горных растворов и вод из скважин. Это позволяет надежно характеризовать водоносный горизонт.

Различие в составе вод из скважин и горных растворов наблюдается тогда, когда в горные породы проникает чуждая им вода, не успевая прийти в равновесие с породами и пропитывающими их «врожденными» растворами.

Так, например, скважиной № 1843 из царицынских алевритов и аргиллитов были выведены пролейские воды, резко отличные по составу от горных растворов этих отложений. Не находятся в равновесии с горными растворами также воды поверхностного происхождения, проникающие в породы царицынских и пролейских свит из мощной толщи водообильных ергенинских отложений, являющихся основным источником питания соответствующих водоносных горизонтов на восточном склоне Волго-Донского водораздела (скважина № 3910).

Выравнивание концентраций между водами и горными растворами происходит только постепенно, и для одной свиты отложений можно наблюдать различные стадии этого выравнивания как по простиранию, так и по глубине.

Несоответствие между водами и породами может определяться и условиями опробования водоносных горизонтов. Если вода относится к слишком большому интервалу, охватывающему различные породы и даже разные водоносные горизонты, то трудно ожидать ее соответствия с горными растворами во всем интервале этих пород. Примером несоответствия, обусловленного такими техническими причинами, могут служить данные по скважине № 4082 для свит маастрихта и сантона.

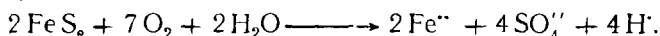
Состав горных растворов может свидетельствовать о гидравлической связи между отдельными водоносными горизонтами. На такую связь указывает, например, сходство состава горных растворов и вод нижнесызранских опок и пород кровли маастрихта. Другим примером могут служить данные по скважине № 1843. Здесь хлоридный тип засоления верхнецарицынских рыхлых пород указывает на проникновение в них на данном участке вод пролейского водоносного горизонта.

Изучение состава горных растворов может существенно дополнить данные о водонепроницаемости пород. Различие состава вод, циркулирующих в породах, и горных растворов из этих же пород служит доказательством, с одной стороны, водонепроницаемости основной массы этих пород, а с дру-

гой, — нарушенности монолитности, допускающей проникновение в эти породы вод из других горизонтов. Таким примером является присутствие воды отчетливо пролейского типа в толще нарицынских алевролитов и аргиллитов.

Окислительно-восстановительное состояние горных пород

Как уже отмечалось, в районе строительства Волжской им. ХХII съезда КПСС ГЭС важное значение имели процессы формирования железистых вод. Среди них основную роль играло окисление содержащегося в большинстве разностей пород пирита, протекающее по схеме известной реакции:



Сохранение образовавшихся ионов закисного железа так же, как и образование при дальнейшем окислении ионов окисного железа, возможно лишь при наличии соответствующих условий*. Более обычным и непосредственным результатом окисления пирита является возрастание концентрации сульфатных ионов и понижение величины рН.

Окислительные процессы в указанном направлении проявляются прежде всего и в наибольшей степени в составе горных растворов.

Уже приведенные выше данные показывают, что в верхних горизонтах пород — в бучакской (Pg_2^{bch}) и в верхнепарицынской (Pg_2^{tz2}) свитах — в составе горных растворов преобладают сульфатные ионы. Во многих случаях наблюдается, кроме того, понижение величины рН раствора, совпадающее с увеличением концентрации сульфатных ионов.

Для установления общих закономерностей в формировании состава природных вод часто пользуются графиками зависимости между общей минерализацией вод и содержанием отдельных инградиентов, предложенными А. Н. Огильви. Наиболее употребительны эти графики для исследования смешения двух вод различного состава, почему они и называются «графиками смешения». Однако такого рода графики могут применяться и в данном частном случае, когда изменение концентрации раствора происходит за счет реакций, протекающих между твердой фазой горных пород и пропитывающим их раствором. Здесь, как и при смешении вод, может наблюдаться линейная зависимость между общей минерализацией и концентрацией составных частей, однако не всех, а только отдельных, определяемых характером реакций, формирующих состав растворов.

При нанесении на общий график всех данных для горных растворов района Волжской ГЭС (рис. 65) трудно обнаружить общие закономерности даже для отдельных ионов. Однако, если сгруппировать данные по отдельным свитам пород, такие закономерности выявляются. Очень близкая к линейной зависимость между общей минерализацией и концентрацией сульфатных ионов наблюдается для растворов бучакского яруса. При экстраполяции до нулевой концентрации сульфатов отрезок на оси абсцисс соответствует общей минерализации всего $4 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$. Такая же зависимость наблюдается для свиты tz_2 . Однако для более глубоких горизонтов доля сульфатов в составе горных растворов значительно меньше.

Окислительно-восстановительное состояние пород в целом определяется как характером слагающих породы минералов, содержащих элементы с переменной валентностью, так и составом горных растворов. Для суммарной характеристики окислительно-восстановительных условий в горных поро-

* Роль подобных процессов в формировании железистых вод была впервые подробно исследована В. М. Гортиковым, Е. В. Ренгартен и А. А. Горюновым (1937) для марциальных источников Карелии.

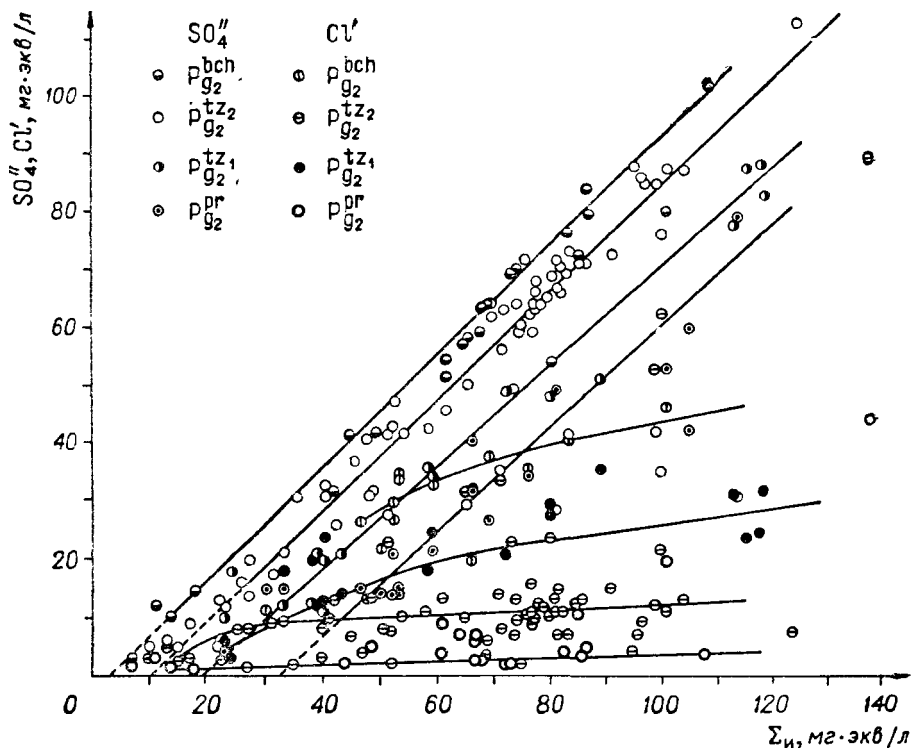


Рис. 65. Зависимость между общей минерализацией и концентрацией ионов SO_4'' и Cl' в горных растворах района Волжской им. XXII съезда КПСС ГЭС.

дах могут быть использованы измерения величины окислительно-восстановительного потенциала растворов, пропитывающих породы, которые производятся непосредственно в породах, — при их естественной влажности или небольшом искусственном увлажнении с помощью разработанных нами методов* (Крюков, Соломин, 1959).

Изучая состав горных пород, можно установить их вертикальную зональность в отношении окислительно-восстановительного состояния и, в частности, найти границу распространения окислительных процессов — кислородной зоны.

В качестве критериев при этом могут служить: состав горных растворов, величины окислительно-восстановительного потенциала и pH пород, состояние железа и серы в породах и характер минералогических ассоциаций. Характерный пример изменений величин окислительно-восстановительного потенциала и pH с глубиной, на основании которых легко определяется кислородная граница, представлен на рис. 66 для скважины № 1843д, расположенной в районе правобережного примыкания плотины**. Здесь зона окисления распространилась в отложениях царцынских пород на глубину до 26 м. Аналогичные результаты получены по скважине № 4080, расположенной в том же районе, для которой глубина кислородной зоны равна 20 м.

* В таких же условиях может быть произведено и измерение величины pH породы (фактически также горного раствора).

** Для этой же скважины на рис. 61 изображены результаты исследования горных растворов. Величины pH выделенных растворов и pH породы несколько различаются.

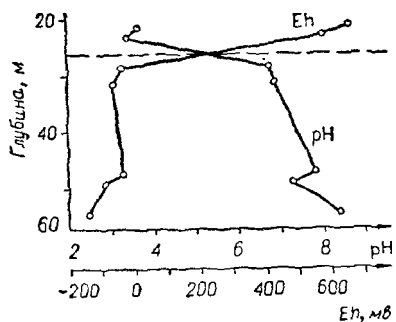


Рис. 66. Изменения окислительно-восстановительного потенциала и pH по скважине № 1843д.

Для основной толщи пород бучакско-царицынских отложений здесь характерно резко восстановительное состояние. Величины окислительно-восстановительного потенциала пород (Еh), взятых из закопок, лежат в пределах от -100 до -276 мв при pH от 6,9 до 8,6. Сера и железо* в этих породах находятся главным образом в форме пирита; в солянокислых вытяжках содержание закисного железа значительно преобладает над содержанием окисного. Моносulfидная сера обнаружена только в старичном суглинке. В этой же породе найдено значительное количество элементарной серы.

Для окисленного поверхностного слоя пород по откосам котлована наблюдались величины Еh до $+535$ мв** при pH=2,55. В некоторых образцах окисленных пород сульфатная сера преобладает над пиритной, а окисное железо в солянокислых вытяжках над закисным.

Для пород района котлована, а также для других исследованных нами пород наблюдается обратная зависимость между величинами Еh и pH. Это соответствует соотношению величин Еh и pH, установленному экспериментально для искусственных растворов солей железа (Крюков, Авсеевич, 1932).

Окисление горных пород происходит по этапам, которым отвечают определенные изменения состава горных растворов и характера минералогических ассоциаций. Эти последовательные стадии наблюдаются как в природной обстановке, так и (особенно отчетливо) в лабораторных опытах окисления пород кислородом воздуха.

В искусственных условиях исследовалось окисление песчано-алевритовых пород основных стратиграфических горизонтов бучакско-царицынских отложений, отобранных в котловане ГЭС.

Породы окислялись при сохранении их естественной влажности и в условиях избыточного доступа кислорода воздуха — в водно-воздушной среде. Рыхлые образцы пород весом около 1,5 кг помещались в большие воронки со стеклянными фильтровальными пластинками, и через них, снизу, продувался увлажненный воздух со скоростью около 3,5 л/ч на каждую воронку в течение 8 ч ежедневно.

Через определенные сроки (1, 2 и 3 месяца) из воронок отбирались пробы весом около 300 г и в них измерялись pH и Еh, исследовался состав

В то же время в районе котлована обнаженные грунты бучакско-царицынского возраста затронуты окислением только в самом поверхностном слое обычно на глубину нескольких сантиметров.

Некоторые из данных, характеризующих окислительно-восстановительное состояние пород в котловане ГЭС, представлены в табл. 20.

Большая часть проб пород взята из закопок по откосам котлована с глубины 40—60 см. Эти породы не имели внешних признаков окисления. Некоторые пробы (№ 11, 12, 13), взятые с поверхности обнаженного грунта, были заметно окисленными.

* Для определения различных форм серы применялись методы, описанные Э. А. Остроумовым (1953). Железо определялось титанометрически в солянокислых вытяжках после разложения моносulfидов по указанной методике.

** Самое высокое значение окислительно-восстановительного потенциала, наблюдавшееся нами для окислившейся породы 74-го горизонта, равнялось $+754$ мв.

Окислительно-восстановительное состояние и состав пород района котлована ГЭС

П о р о д	Место отбора образца	Глубина, см	Возраст породы		Ен	рН	FeS	FeS ₂	SFeS ₂	S ⁰	SSO ₄ ⁿ	SSO ₄ ⁿ SFeS ₂	В солянокислой вытяжке				
			гори- зонт	страи- графи- ческий индекс			% на сухую породу						Fe _{общ}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III} Fe ^{II}	
% на сухую породу																	
Песчано-алевритовая слабосцементирован- ная, темно-зеленая	Откос низовой перемычки	30—45	71	pg ₂ ^{bch}	—244	8,00	Нет	2,01	1,08		0,08	0,07	5,37	0,37	5,00	0,07	
То же	Там же	40—60			—234	8,35	»	1,26	0,67		0,05	0,07	1,20	0,19	1,01	0,19	
»	»	50—65			—234	8,10	»	0,93	0,49				6,98	0,56	6,42	0,09	
»	»	35—45			—231	8,45	»	0,92	0,49		0,05	0,10	3,34	0,67	2,67	0,25	
»	»	30—40			—213	8,40	»			Нет			1,84	0,31	1,53	0,20	
»	»	35—50			—210	7,85	»	1,00	0,53		0,05	0,09	3,68	0,35	3,33	0,10	
»	»	40—55			—205	8,15	»	0,81	0,43		0,04	0,09	1,38	0,38	1,00	0,38	
»	»	40—50			—161	8,35	»	1,72	0,92				2,70	0,29	2,41	0,12	
»	»	35—50			—119	8,30	»	0,50	0,27				9,49	0,26	9,23	0,03	
»	»	10—25			—108	6,90	»	0,63	0,34				1,23	0,26	0,97	0,27	
Песчано-алевритовая слабосцементирован- ная, желтовато-зеле- ная	»	1—11			+294	6,10	»	0,11	0,06		0,08	1,33	1,27	0,64	0,63	1,02	
То же	»	1—16			+316	5,60	»	0,29	0,16		0,08	0,50	1,82	0,84	0,98	0,86	
Песчано-алевритовая слабосцементирован- ная, темно-серая	»	40—55	72		—242	8,45	»	3,72	1,99		0,05	0,03	4,84	0,34	4,50	0,08	
То же	»	40—55			—233	7,85	»	6,22	3,33		0,09	0,03	7,11	0,41	6,70	0,06	

Порода	Место отбор. образца	Глубина см	Возраст породы		Eh	pH	FeS	FeS ₂	SFeS ₂	S ^o	SSO ₄ ^o	S _{SO₄^o} SFeS ₂	В солянокислой вытяжке				
			гори- зонт	страти- графический индекс			% на сухую породу						Fe _{общ}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	
																Fe ^{II}	
							% на сухую породу						% на сухую породу				
Песчано-алевритовая слабосцементирован- ная, темно-серая » » »	Откос низовой перемычки »	45—60 40—55	72	pg ₂ ^{всн}	—143 —137	7,65 7,35	» »	2,82 2,23	1,51 1,19		0,02 0,02	0,01 0,02	0,91 1,45	0,10 0,24	0,81 1,21	0,10 0,22	
	Угол верховой и продольной перемычек	45—60			—113	7,80	»	2,48	1,33	0,03	0,04	0,03	1,25	0,18	1,07	0,17	
	Откос низовой перемычки	45—60			—101	7,15	»	2,61	1,40		0,07	0,05	1,71	0,40	1,31	0,30	
	Песчано-алевритовая слабосцементирован- ная, темно-серая	Откос верховой перемычки вбли- зи от продоль- ной			50—65	74	—276	7,95	Нет	1,98	1,06		0,01	0,01	0,72	0,15	0,57
То же	Там же	55—70	—226	8,00	»		2,19	1,17		0,01	0,01	0,49	0,19	0,30	0,63		
»	»	55—70	—209	8,00	»		1,56	0,83		0,04	0,05	0,86	0,17	0,69	0,24		
»	»	50—65	—207	8,60	»		1,76	0,94	Нет	0,01	0,01	0,93	0,11	0,82	0,13		
Песчано-алевритовая сцементированная, темно-серая с мел- кими желтоватыми стяжениями	»	1—16	+535	2,55	»		0,80	0,43		0,97	2,3	1,22	1,08	0,14	7,71		
Песчано-алевритовая очень слабо сцемен- тированная, темно- серая, с пятнами светлого песка	»	50—65	76	pg ₂ ^т	—234	8,40	»	0,84	0,45	»	0,03	0,07	0,30	0,04	0,26	0,15	
То же	»	50—65			—134	7,30	»	0,84	0,45		0,04	0,09	0,20	0,03	0,17	0,18	
»	»	50—65			—107	7,40	»	0,88	0,47		0,04	0,09	0,20	0,04	0,16	0,25	

Окончание табл. 20.

Породы	Место отбора образца	Глубина, см	Возраст породы		Ен	рН	FeS	FeS ₂	FeS ₂	S	SO ₄	SO ₄	в солянокислой вытяжке			
			горн-зонт	стратиграфический индекс			% на сухую породу					SO ₄	Fe _{общ}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III}
												SO ₄				
												SO ₄				
% на сухую породу																
Песчано-алевритовая слабоцементированная, темно-серая	Откос верхового зуба со стороны верховой перемычки	35—50	78		—244	8,00	»	0,62	0,33	»	0,03	0,09	0,31	0,06	0,25	0,24
То же	Там же	40—55		—203	7,80	»	0,71	0,38		0,03	0,08	0,29	0,05	0,24	0,21	
»	»	35—50		—153	7,85	»	0,57	0,30		0,02	0,07	0,22	0,06	0,16	0,37	
»	»	30—45		—144	7,20	»	0,51	0,28				0,59	0,21	0,38	0,55	
»	»	15—30		— 69	6,60	»	0,51	0,28		0,02	0,07	0,12	0,05	0,07	0,71	
Алеврит, цементированный сильнее, чем песчано-алевритовые породы, темно-серый	Дно верхового зуба	15—30	80		—183	7,45	»	1,86	1,00		0,03	0,03	0,59	0,16	0,43	0,37
То же	Там же	20—35		—113	7,20	»	2,05	1,10		0,03	0,03	0,36	0,08	0,28	0,29	
»	»	20—35		— 89	8,30	»						0,88	0,12	0,76	0,16	
»	»	20—35		— 25	7,80	»	2,24	1,20		0,01	0,01	0,54	0,07	0,47	0,15	
Старичный суглинок, пластичный, темно-серый	Откос верховой перемычки водосливной плотины	40—55	Аллюв.	Q ₄ ^а	—171	6,70	0,30	1,91	1,02	0,09			1,09	1,01	3,08	0,33

Изменение состава горных растворов в результате окисления пород

Содержание		Гор. 71			Гор. 72			Гор. 73			Гор. 76		
		До окисл.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	2 мес.	3 мес.
Fe ^{III}	мг/л	Нет	Нет	Нет	Нет	3982	17704	Нет	3982	11700	Нет	1,5	1,50
Fe ^{II}	мг/л	»	»	0,8	»	7355	3597	»	1569	2100	»	9,8	75
	мг-экв/л	»	»	0,028	»	263,4	128,8	»	56,2	75,2	»	0,35	2,68
Ca ⁺⁺	мг/л	94	325	355	104	351	1044	26	451	940	42	553	543
	мг-экв/л	4,7	16,2	17,7	5,2	17,5	52,1	13,0	22,5	46,9	2,1	27,6	27,1
Mg ⁺⁺	мг/л	26	158	146	26	1356	1964	69	1368	1865	17	323	494
	мг-экв/л	2,1	13,0	12,0	2,1	111,5	161,5	5,7	112,5	153,4	1,4	26,6	40,6
SO ₄ ⁻	мг/л	235	2815	2983	226	1821	55049	697	11755	36366	231	3872	4828
	мг-экв/л	4,9	58,6	62,1	4,7	379,0	1145,9	14,5	244,7	757,0	1,8	80,6	100,5
HCO ₃ ⁻	мг/л	24	18	12	18	Нет	Нет	110	Нет	Нет	226	Нет	Нет
	мг-экв/л	0,4	0,3	0,2	0,3	»	»	1,8	»	»	3,7	»	»
pH		7,00	7,00	6,50	6,64	2,08	1,86	6,86	2,05	1,90	6,96	3,92	3,14

Таблица 22

Изменение состава пород при окислении

Содержание			Гор. 71				Гор. 72				Гор. 74				Гор. 76			
			До окисл.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	1 мес.	2 мес.	3 мес.	До окисл.	1 мес.	2 мес.	3 мес.
CO ₂ карбонатов			0,73	0,65	0,63	0,56	—	0,03	0,02	Нет	0,27	0,19	0,02	Нет	0,02	0,04	Нет	Нет
В соляно-кислой вытяжке	Fe _{общ}	% от сухой породы	—	1,00	1,01	1,29	—	0,79	0,90	1,20	0,93	0,72	1,09	1,03	0,30	0,26	0,31	0,37
	Fe ^{III}		—	0,33	0,32	0,41	—	0,26	0,47	0,55	0,11	0,46	0,77	0,68	0,04	0,10	0,11	0,14
	Fe ^{II}		—	0,67	0,69	0,88	—	0,53	0,43	0,65	0,82	0,26	0,32	0,35	0,26	0,16	0,20	0,23
	Fe ^{II} /Fe ^{II}		—	0,49	0,46	0,47	—	0,49	1,09	0,85	0,13	1,77	2,41	1,94	0,15	0,63	0,55	0,61
FeS ₂		% от сухой породы	0,16	0,13	0,25	0,21	2,48	1,57	1,12	0,91	1,76	1,02	0,46	0,30	0,84	0,52	0,50	0,40
S _{SO₄}			0,04	0,03	0,03	0,07	0,04	0,45	0,58	0,65	0,01	0,29	0,71	0,65	0,03	0,11	0,22	0,17
S _{FeS₂}			0,09	0,07	0,13	0,11	1,33	0,84	0,60	0,49	0,94	0,55	0,25	0,16	0,45	0,28	0,27	0,21
SSO ₄ /SFeS ₂			0,44	0,43	0,23	0,63	0,03	0,54	0,97	1,33	0,01	0,53	2,84	4,06	0,07	0,39	0,81	0,81
Eh			—213	+160	+309	+336	—113	+554	+590	+616	—207	+535	+628	+624	—234	+468	+527	+533
pH			8,40	7,75	7,65	7,55	7,80	2,35	2,15	2,05	8,60	2,60	2,10	2,05	8,40	3,70	3,25	3,00

выделенных из них растворов, определялись формы железа и серы, а также производился минералогический анализ.

Результаты анализа выделенных растворов и пород приведены в табл. 21 и 22.

Данные, характеризующие начальное состояние пород, свидетельствуют о восстановительной среде их естественного существования. В отношении состава горных растворов характерно отсутствие ионов железа, близкое к нейтральному значение величины рН, а также наличие гидрокарбонатных ионов. О восстановленном состоянии этих пород свидетельствует присутствие таких минералов, как пирит, сидерит, родохрозит, а также органических веществ. Однако в отношении количества указанных аутигенных минералов и форм их нахождения в породах исследованных горизонтов существуют некоторые различия, которые оказывают значительное влияние на процесс окисления пород.

Быстрее всего окисляются породы 72-го и 74-го горизонтов, что связано с высоким содержанием в них пирита, особенно в виде тонкодисперсных частиц (размером порядка 1 мк). Как показывают наблюдения, за 3-месячный срок окисления такие формы разрушаются почти полностью. При этом для образца 72-го горизонта характерно интенсивное развитие гипса, в то время как для породы 74-го горизонта роста кристаллов гипса не наблюдается, но значительно развивается ярозит. В породах 71-го и 76-го горизонтов, содержащих пирит в небольшом количестве и с менее высокой степенью дисперсности (частично в виде правильных октаэдрических кристаллов), окисление пирита происходит значительно медленнее, и все его формы остаются почти неизменными в течение 3 месяцев.

Заметные различия наблюдаются и в скорости окисления сидерита. Розеткообразные сферолитовые формы, развитые в породах 74-го горизонта, полностью разрушались уже после 2-месячного окисления, в то время как ромбовидные регенерированные зерна сидерита, наблюдавшиеся в образцах 71-го горизонта, более устойчивы и даже после 3-месячного окисления разрушились очень незначительно.

Окисление пород оказывает существенное влияние на состав горных растворов. По истечении 3 месяцев окисления в горном растворе породы 72-го горизонта общая концентрация железа доходит до 20 г/л при значительном преобладании окисной формы, концентрация сульфатных ионов — до 55 г/л, величина рН снижается до 1,86. Соответственно и величины окислительно-восстановительного потенциала достигают высоких положительных значений. Почти столь же большие изменения состава растворов наблюдаются и для породы 74-го горизонта. Породы же 71-го и 76-го горизонтов изменяются гораздо меньше. При этом обнаруживается промежуточная стадия окисления, в которую в растворе появляется только закисное железо.

Таким образом, в условиях обильного поступления кислорода окисление некоторых распространенных разновидностей пород происходит быстро и приводит к формированию горных растворов с весьма высоким содержанием окисного и закисного железа. Однако, как мы видели, в природных условиях восстановленное состояние пород и заключенные в них растворы вне кислородной зоны сохраняются со значительным постоянством. Это объясняется тем, что в породах содержится огромный запас восстановленных соединений железа и серы. Этот запас расходуется чрезвычайно медленно, так как концентрация окисляющего агента (кислорода) в водах, фильтрующихся через породы, относительно очень мала и, кроме того, для ускоренного окисления пирита требуется комплекс определенных физико-химических и, возможно, биохимических условий. Как медленно окисляются породы при фильтрации через них вод, можно проиллюстрировать нашими опытами, в которых волжская вода фильтровалась через колонки с насыщенными водой

грунтами. Так, например, при пропускании 6 л воды через 150 г породы 72-го горизонта в течение 5 месяцев окисление не отражалось заметным образом на составе фильтратов, и железа в них не обнаруживалось.

Очевидно, что первичными процессами в формировании вод с повышенной концентрацией закисного железа являются процессы водно-воздушного окисления, протекающие в аэрируемых горизонтах пород. Появление ионов закисного железа в более глубоких горизонтах подземных вод, особенно в больших концентрациях (порядка десятков мг/л), может быть объяснено участием в их формировании железистых вод из зоны водно-воздушного окисления.

Исследование окислительно-восстановительного состояния пород и вод* района строительства Волгоградской ГЭС показало на этом примере роль горных растворов как важнейшего звена в общей системе превращений элементов с переменной валентностью в осадочных породах зоны гипергенеза.

Практическое значение этого исследования заключается в выяснении генезиса железистых вод в районе строительства и условий образования железистых осадков в системе глубинного водоотлива. Были даны рекомендации по устранению причин, вызывающих закупорку фильтров в этой системе. Данные исследования окислительно-восстановительного режима вод и пород в основании строившихся сооружений показали, что железистые осадки в системе дренажа не образуются.

Аналогичные исследования окислительно-восстановительного состояния вод и пород и состава горных растворов проводились при геологических изысканиях в районе строительства Саратовской ГЭС. В данном случае из-за малой водообильности напорного горизонта и восстановительной обстановки в водоносных породах практические мероприятия по предотвращению образования осадков в системе водопонижения были реализованы без каких-либо затруднений.

ГОРНЫЕ РАСТВОРЫ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕЛЛИ И ГАША В ДАГЕСТАНЕ

Изучение состава, генезиса и условий миграции нефтяных вод неразрывно связано с выяснением происхождения самой нефти. Этим определяются главное значение и необходимость развития химии вод нефтяных месторождений.

В настоящее время вопрос о происхождении нефти и нефтяных вод еще далеко не выяснен. В частности, в отношении нефтяных вод не установлено их первичное происхождение и состав, а также природа процессов, приводящих к формированию основных современных черт, типичных для большинства вод нефтяных месторождений: их относительно высокой минерализации, преобладания хлоридов и бессульфатности. Неясно также, насколько эти черты характерны именно для вод нефтяных месторождений.

Большой интерес представляет установление связей в происхождении и миграции воды и нефти, а также путей их разделения.

Можно предполагать, что если нефть является «захороненным» продуктом еще не известных в деталях первичных процессов, то и сопутствующие ей воды также могут быть «погребенными». Во всяком случае, если «погребенные» воды существуют, то, по-видимому, в нефтяных месторождениях обстановка для их сохранения может быть наиболее благоприятной. Особен-

* Окислительно-восстановительное состояние вод источников и скважин подробно освещено в статье П. А. Крюкова, Г. А. Соломина, В. Э. Горемыкина и др. (1958, 1960), а также в диссертации Г. А. Соломина (1960).

но это относится к остаточным водам нефтяных коллекторов, в которых вода оказывается замкнутой нефтью. Весьма вероятно также сохранение остатков «погребенных» вод в плотных, водонепроницаемых породах или в линзах между ними.

Необходимо уточнить, что под «погребенными» водами мы понимаем то же, что и сам автор этого термина — Лейн (Lane, 1909), а также В. А. Сулин (1948) и В. И. Вернадский (1933): мы ни в коем случае не сравниваем их с современными морскими водами. Их первичный состав может быть самым разнообразным, но обычно это бывшие иловые (грунтовые) растворы, измененные последующими процессами химического, коллоидно-химического и биохимического характера. В частности, мы должны обратить внимание на возможную значительную роль не принимавшегося до сих пор во внимание фактора изменения состава природных растворов: уменьшение минерализации и изменение относительного состава при отжимании их из пород.

При бурении разведочных нефтяных скважин пробы воды отбираются только из водоносных горизонтов, причем отнесение вод к определенным горизонтам пород бывает связано с большими трудностями, особенно при глубоком бурении, приобретающем все большее значение при разведке и эксплуатации нефтяных месторождений. Исследование горных растворов позволяет уточнить положение водоносных горизонтов, а также охарактеризовать воды в водоупорах, состав которых может быть более показательным в качестве гидрохимического поискового критерия на нефть. Поскольку для выделения горных растворов применяется метод отжимания при высоких давлениях, одновременно могут быть получены данные, характеризующие саму возможность отжатия вод из пород и указывающие на степень их подвижности под влиянием сил сжатия, действующих в природной обстановке.

Вопросу отжимания воды и нефти из пород был посвящен ряд экспериментальных работ в связи с тем, что, согласно теории И. М. Губкина (1937) и американских исследователей (ВанТайл, Паркер, Скитерс, 1948), в процессах миграции и аккумуляции нефти основная роль принадлежит уплотнению горных пород. Однако большинство из этих работ (VanTuyl, Beckstrom, 1926; В. Д. Ломтадзе, 1951) проводилось с породами, искусственно насыщенными нефтью и водой. Только в работе С. Л. Закса и В. Ф. Бурмистровой (1956), выполненной в нашей лаборатории и при нашем непосредственном участии, исследовалось несколько образцов естественных пород — глинистых песчаников нефтяных месторождений Кирмаку и Шубаны, причем наряду с установлением последовательности в отжимании воды и нефти были произведены отдельные аналитические определения в выделенных растворах. Однако это исследование, выполненное на образцах пород, взятых из скважин с небольших глубин (не более 150 м), носило ориентировочный характер и не преследовало цель дать сколько-нибудь полную гидрохимическую характеристику горных растворов определенной толщи пород. Поставленная нами задача заключалась в выяснении возможности исследования состава горных растворов в обычных для нефтяных месторождений условиях на примере районов Селли и Гаша*. Ввиду того, что такая работа ставилась, по существу, впервые, возникла необходимость попутно разрешить ряд методических вопросов. Одновременно устанавливалась хотя бы в основных чертах возможность использования данных по составу горных растворов для дополнения гидрохимической и гидрогеологической характеристики вод этого района.

* Результаты исследований более подробно излагаются в диссертационной работе З. А. Арсланбековой (1962).

Значительные трудности в организационном и техническом отношении представлял в данных условиях сбор полноценного материала, особенно кернов из скважин. Трудность задачи состояла в том, что исследовались керны из сравнительно глубоких скважин (почти 3000 м). Отбор кернов и их последующее лабораторное изучение были значительно сложнее, чем при проведении исследований горных растворов в других целях, например, в связи со строительством гидротехнических сооружений, когда глубина скважин обычно не превышает нескольких десятков метров и влажность пород довольно высока. Поскольку для нефтяных скважин большие глубины теперь обычны, нашей работой могли быть выяснены общие возможности исследования горных растворов нефтяных месторождений, заключенных в породах с малой влажностью. Некоторые методические вопросы, относящиеся к обоснованию такой возможности для конкретных пород данных месторождений, были рассмотрены выше.

В районах Селли и Гаша велось глубокое разведочное бурение на нефтегазоносность фораминиферовых, меловых и юрских отложений, керн отбирался главным образом из этих отложений. Только отдельные образцы были отобраны из чокракской и майкопской свит пород. В связи с этим отбор керна обычно начинался с глубины больше 1000 м. Максимальная глубина, с которой был отобран керн, составляла 2894 м. Керновый материал отбирался в течение трех лет: с 1956 по 1958 г. из-за длительного и неодновременного бурения скважин. Отдельные скважины бурились до 13 месяцев.

Естественны трудности, с которыми был связан отбор кернов из глубоких скважин. Подъем керна с большой глубины занимал много времени, причем иногда выход керна был очень мал или же породы в керноотборнике не оказывалось вовсе.

По различным техническим причинам число образцов, отобранных из скважин, составляло от 1 до 13. Из восьми изучавшихся скважин более подробный материал был собран по трем скважинам: № 20 в Селли, для которой было отобрано 10 образцов, № 25 также в Селли — 13 образцов и № 1 в Гаша — 7 образцов.

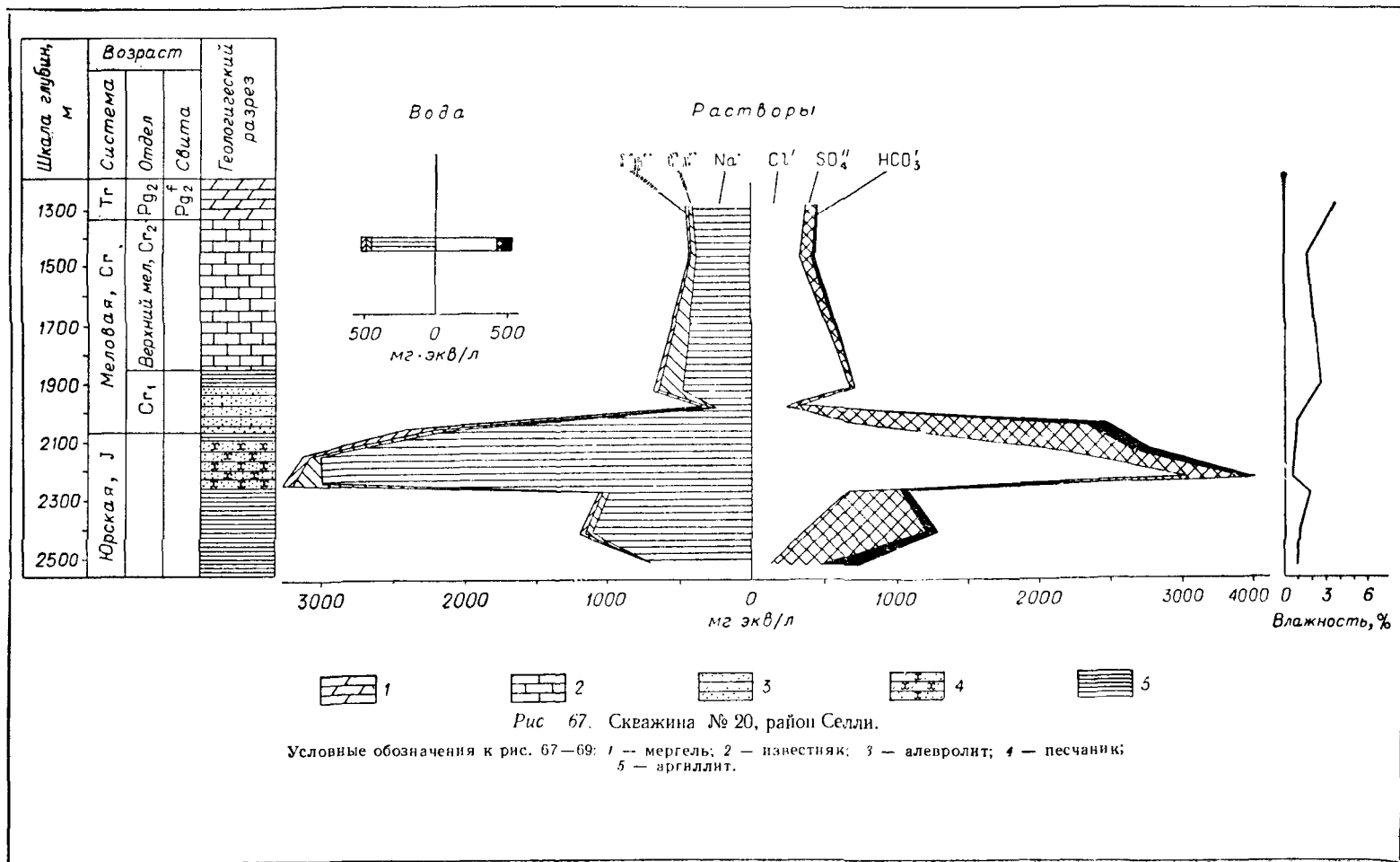
Приведем данные главным образом для этих скважин.

Результаты исследования горных растворов по скважине № 20 района Селли представлены на рис. 67 в виде профиля, изображающего их состав в мг экв/л. На этом же рисунке приведены стратиграфический разрез по скважине, график изменения влажности пород с глубиной, а также данные — очень ограниченные — для одной только пробы воды, отобранной из скважины с глубины (ориентировочно) 1327 м.

Керны по этой скважине отбирались из фораминиферовой свиты верхнемеловых, нижнемеловых и юрских отложений с глубин от 1283 до 2512 м.

Растворы, выделенные из мергеля фораминиферовой свиты, а также из известняка верхнего мела, хлоридно-натриевые с коэффициентом $\frac{Na^+}{Cl^-} = 1,14-1,16$ и общей минерализацией 421—443 мг · экв/л (около 27 г/л). Для раствора, выделенного из глинистого алевролита нижнего мела, отмечается несколько более высокая минерализация (около 690 мг · экв/л) и большая доля кальция (23 экв. %) в катионном составе при содержании хлоридов 95,7 экв. %; коэффициент $\frac{Na^+}{Cl^-} = 0,74$. Плотный алевролит нижнего мела с глубины 1968 м содержит раствор меньшей минерализации (329 мг · экв/л) сульфатно-хлоридного натриевого состава.

Из перечисленных выше 4 образцов пород растворы выделялись при естественной влажности, несмотря на то, что содержание влаги в них было очень незначительным (3,5; 1,5; 2,5 и 2,0%).



Содержание влаги в нижележащих породах было еще меньшим, и для выделения из них растворов применялось дополнительное увлажнение до 10% согласно методике, описанной выше. Концентрация растворов рассчитывалась по отношению к естественному содержанию влаги в породе.

Концентрация растворов в алевролите нижнего мела с глубины 2030 м и особенно в породах юры на глубинах 2114—2202 м, представляющих собой очень плотные песчаники, которые чередуются с песчано-глинистыми аргиллитами, резко возрастает, достигая 3500 мг · экв/л. В алевролите раствор хлоридно-сульфатный, натриевый, а растворы в песчаниках максимальной концентрации хлоридно-натриевые (коэффициенты $\frac{Na^+}{Cl^-} = 1,25$ и 0,99).

Однако растворы не доходят до состояния насыщения по отношению к хлористому натрию. Поэтому даже в этих породах, имеющих влажность 0,6%, исключается присутствие хлористого натрия в виде твердой соли, значит, можно применять искусственное увлажнение для исследования горных растворов.

В подстилающих песчаных породах аргиллитах концентрация растворов вновь резко понижается, причем возрастает относительное содержание сульфатов.

Проба подвижной воды, отобранная из этой скважины, является хлоридно-натриевой, близкой как по составу, так и по минерализации к горным растворам, выделенным из пород фораминиферовой свиты, а также верхнего мела. Этот тип вод и их минерализация вообще характерны для большинства подвижных вод данного месторождения, отбиравшихся из различных скважин и приуроченных к верхнемеловым отложениям.

Аналогичные данные, подтверждающие сходство горных растворов и вод из фораминиферовой свиты и верхнемеловых отложений, получены также по скважине № 21 этого же месторождения.

Наиболее характерным и значительным результатом исследования горных растворов по скважине № 20 является установление резкого максимума минерализации в песчаниках и песчаных породах юры. Соотношение величин минерализации горных растворов, а также влажности этих пород и подстилающих аргиллитов является таким же, какое наблюдалось в породах района Кавказских минеральных вод, в частности в породах того же юрского возраста (скважина № 41, см. рис. 65). Это обстоятельство имеет, возможно, палеогидрогеологическое и стратиграфическое значение, указывая на большую соленость соответствующего бассейна осадконакопления. При этом существенно то, что в грубодисперсных грунтах при отжимании из них растворов в процессе литогенеза и катагенеза может сохраниться первоначальная высокая минерализация оставшегося раствора. Это следует как из приведенных, так и из лабораторных исследований, описанных в предыдущей главе. Для грунтов же глинистых, с высокой гидрофильностью и адсорбционной способностью твердой фазы, в процессе отжимания минерализация остающийся раствор существенно уменьшается. По этой причине вероятно, что в аргиллитах вообще невозможно существование остаточных высокоминерализованных растворов*.

Данные, полученные по скважине № 25 района Селли, представлены на рис. 68. По этой скважине было отобрано 12 образцов пород из меловых и юрских отложений с глубин начиная с 1587 и до 2412 м.

Породы верхнего мела — известняки, имеющие очень небольшую естественную влажность (0,19—0,48%). Для исследования состава растворов применялось искусственное увлажнение до 10% с соответствующим пересчетом на естественную влажность.

* Более подробно вопрос о стратификации горных растворов и ее причинах рассматривается ниже.

Шкала глубин, м			Возраст	Система	Отдел	Геологический разрез	
1500	1700	1900					
Меловая, Сг			Сг ₁	Верхн. мел.	Сг ₂		
Юрская, J							
2100	2300	2500					
2700							
2900							

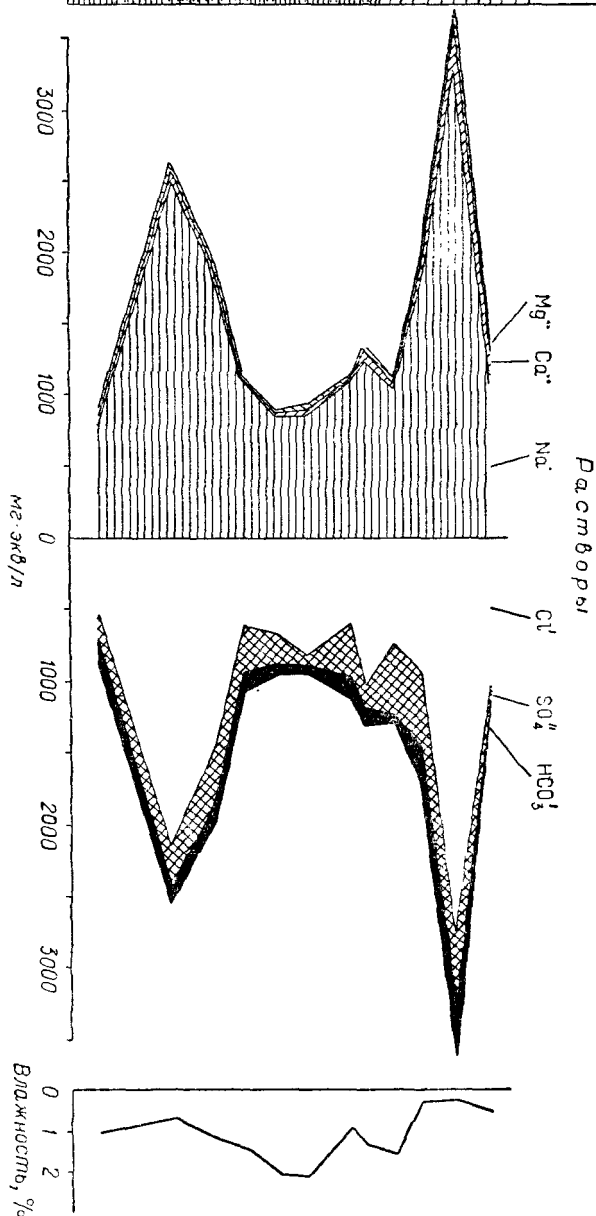


Рис. 68. Скважина № 25, район Селми.

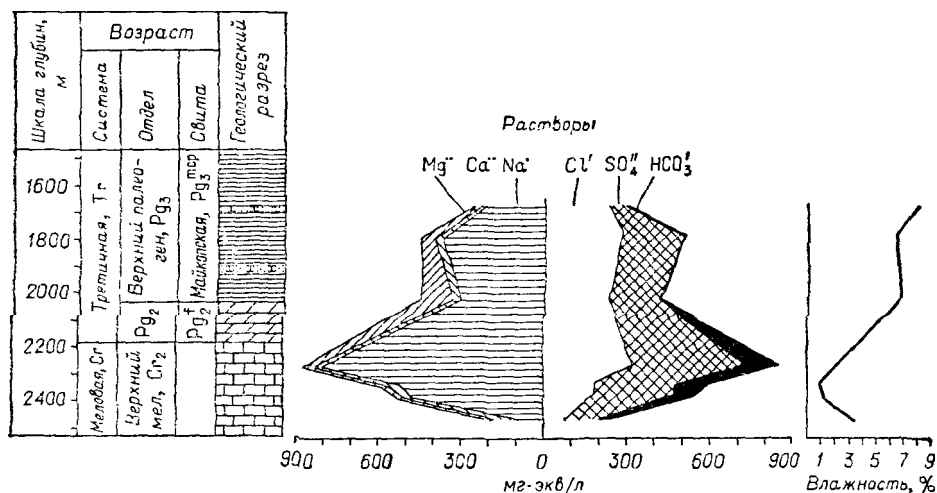


Рис. 69. Скважина № 1, район Гаши.

Раствор на глубине 1587 м, пропитывающий известняк, состоящий в основном из пелитоморфного кальцита, является хлоридно-натриевым с общей минерализацией 1350 мг · экв/л.

В известняке на глубине 1700 м наблюдается резкое увеличение минерализации раствора; концентрация его доходит до 3860 мг · экв/л (227 г/л). Состав его является также хлоридно-натриевым. Очень высокую минерализацию имеет и раствор из породы, расположенной немного ниже — на глубине 1754 м. Его минерализация составляет 2900 мг · экв/л при преобладающем содержании ионов натрия и хлора.

Известняки, содержащие высокоминерализованные растворы, отличаются от известняка, расположенного выше, меньшей степенью дисперсности кальцита.

Сравнительно тонкие слои высокоминерализованных хлоридно-натриевых растворов наблюдались для известняков верхнего мела также и в районе Кавказских минеральных вод (скважина № 53, см. рис. 57), что свидетельствует о временном повышении солености бассейна осадконакопления.

В породах нижнего мела и юры — до глубины около 2400 м — главным образом в аргиллитах минерализация растворов значительно меньше: около 1000 мг · экв/л. Ниже наблюдается рост минерализации, причем максимум ее — 2560 мг · экв/л — приурочен к песчанкам, т. е. к тем же породам, для которых наблюдалась максимальная минерализация растворов также в толще юры по описанной выше скважине № 20 и в породах верхней юры в районе Кавказских минеральных вод.

Состав верхнемеловых вод по этой скважине хлоридно-натриевый с минерализацией около 390 мг · экв/л, значительно меньшей, чем минерализация горных растворов в соответствующих породах. Это указывает на то, что на данном интервале воды известняков являются чуждыми основной массе пород, водоносность которых определяется их трещиноватостью. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что в данных условиях бурения и опробования скважин в производственных целях отнесение вод к определенному горизонту пород было в значительной степени условным.

По району Гаши исследование проводилось на четырех скважинах. Наиболее полные данные, полученные по скважине № 1, представлены на рис. 69. Было отобрано 7 образцов пород с глубин от 1663 до 2432 м. Три образ-

ца представляли майкопские аргиллитоподобные глины с многочисленными образованиями пирита и более редкими — сидерита. Растворы выделялись из пород с естественной, достаточно высокой влажностью. Породы верхнего мела — известняки, очень крепкие, составленные в основном пелитоморфным кальцитом и многочисленными раковинами фораминифер. Эти породы имели незначительную влажность, и для исследования растворов применялось искусственное увлажнение.

В составе горных растворов по этой скважине наблюдается значительное относительное содержание сульфатов для большинства горизонтов, что отличает их от более обычного хлоридно-натриевого состава горных растворов и вод. Однако по другим скважинам района Гаща (№ 3 и 4) единичные образцы пород из майкопской свиты содержали хлоридно-натриевые растворы. Причины этих различий на основании имеющихся материалов установить затруднительно.

При рассмотрении полученных результатов обращает на себя внимание общая для всех скважин закономерность, относящаяся к взаимоотношению общей минерализации растворов и естественной влажности пород. Явно наблюдается обратная зависимость между величиной минерализации и влажностью: кривые изменения этих величин с глубиной относятся как зеркальные изображения (см. рис. 68 и 69). Возможно, что наблюдаемая зависимость связана с упомянутым выше различием в ходе изменения состава растворов при отжимании их из грубодисперсных материалов и высокодисперсных глин. В первом случае, например, в песчаниках или известняках, после отжимания остается мало раствора, но он может быть высокоминерализованным. Во втором — равное давление, создаваемое природными силами сжатия, оставит в глине значительно большее количество раствора, но концентрация его вследствие эффекта связывания воды может быть значительно понижена по сравнению с первоначальной. Однако этот фактор не играет исключительной роли, и как данную закономерность, так и все другие явления, относящиеся к генезису природных вод, определяет совокупность физико-химических и геологических условий.

Представленные сведения лишь в общих чертах иллюстрируют значение исследования горных растворов районов нефтяных месторождений. При более полном использовании геологических данных могут быть установлены дополнительные возможности интерпретации материалов, получаемых при бурении глубоких нефтяных скважин. Это было сделано, например, в работах А. Г. Алиева, Г. А. Алиевой и Д. Г. Осика (1966 а, б) и Г. А. Алиевой (1966, 1968), рассмотревших зависимость состава и минерализации горных растворов от фациальной обстановки бассейна осадконакопления для мезозойских отложений Прикумской нефтеносной зоны Дагестана.

О СТРАТИФИКАЦИИ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ

Исследование состава растворов, пропитывающих осадочные горные породы, — горных растворов, уже вышло из методической стадии и дало большой фактический материал, характеризующий состав горных растворов в значительных толщах пород определенных регионов.

Не касаясь частных вопросов, отвечающих различным целям изучения горных растворов и связанных со специфическими геологическими и гидрогеологическими условиями формирования их состава, рассмотрим некоторые общие закономерности распределения горных растворов в различных породах и возможности объяснения этих закономерностей на основании как природных наблюдений, так и проведенных нами лабораторных исследований.

При рассмотрении профилей горных растворов часто обнаруживаются очень резкие изменения их состава и общей минерализации по вертикали для близлежащих горизонтов пород.

Такая стратификация (вертикальная зональность) горных растворов отличает их от вод, выводимых скважинами, которые обычно имеют в пределах больших интервалов более или менее однородный состав и часто характеризуют коллекторы, содержащие воды смешанного происхождения. Именно на такой характер доступных исследованию вод обращал внимание В. И. Вернадский (1933—1936, стр. 365). «Разнородность пластовых вод, — писал он, — до известной степени сглаживается в той капельно-жидкой части, которая доходит до нас... Явление химически не изучено».

Сама возможность сколь угодно детального послойного изучения содержащихся в породах вод является важной особенностью методики исследования горных растворов, отличающей ее от методики исследования вод, получаемых из скважин. Кроме того, в водоупорных породах стратификация вообще может быть обнаружена только на основании исследования горных растворов, поскольку эти горизонты обычно проходятся без отбора проб воды или же, если воды встречаются, они являются трещинными, часто чуждыми по составу горным растворам, заключенным в породах.

Зональность горных растворов в некоторых случаях может совпадать с вертикальной зональностью подземных вод в обычном представлении. Однако в большинстве случаев исследование горных растворов может дать гораздо более детальную характеристику вертикального распределения подземных вод. Принципиально возможно обнаружение даже микростратификации горных растворов, соответствующей микрослоистой текстуре иловых отложений — морских, исследованных А. Д. Архангельским и Н. М. Страховым (1938), и озерных, изучавшихся Б. В. Перфильевым (1927). Эта микроразнородность имеет сезонную (годовую) ритмичность. Однако для изучения такого рода стратификации потребовались бы специальные микрометоды исследования растворов*.

Стратификация горных растворов проявляется в разнообразных геологических условиях и может иметь различные причины, причем условия возникновения слоистости и ее сохранения неразрывно связаны между собой.

Обычно изменения состава растворов бывают приурочены к границам между породами различного литологического состава, но иногда отличные по минерализации слои растворов выявляются и в толще однородных пород.

В зоне активного водообмена слоистость растворов может быть объяснена условиями динамики подземных вод. В частности, естественным является различие между составом растворов в смежных водоупорных и водопроницаемых породах. Возможно, что в таких условиях обмен солей между соприкасающимися горизонтами пород может быть затруднен и в водоупорных горизонтах могут длительное время сохраняться «врожденные» горные растворы, в то время как по соседним водоносным породам движутся воды постороннего происхождения — из области питания. Такие условия неравновесны, и, в частности, для района Волжской им. XII съезда КПСС ГЭС в подобном случае наблюдалась тенденция к выравниванию состава растворов по простирающему горизонту (Цыба, 1958; Крюков, Цыба, 1959).

В близких к поверхности условиях резкие изменения состава растворов могут быть приурочены к границе кислородной зоны, как это было нами показано для района той же ГЭС (Крюков, Соломин и др., 1960). В этом случае особенно сильно меняются физико-химические показатели — величины рН и окислительно-восстановительного потенциала.

* Может представить значительный интерес исследование микростратификации в флишах и молассах.

Слоистость горных растворов еще более резко проявляется в застойной зоне, сложенной толщами водоупорных пород: плотных песчаников, известняков, ангидритов, аргиллитов и т. п. Водоносность этих горизонтов может быть обусловлена только трещиноватостью пород или приурочена к более редким коллекторам, имеющим горизонтальное простираие. В этих условиях выщелачивание растворов из основной массы пород затруднено, и воды, выводимые скважинами, имеют обычно состав, отличный от состава растворов, пропитывающих водонепроницаемые породы. Среди этих пород и наблюдаются наиболее резкие минимумы и максимумы минерализации горных растворов. При этом гидрохимическая ступень* может составлять всего несколько сантиметров.

Казалось бы, что в условиях неподвижности и изоляции от внешних факторов, в которых находятся эти растворы, концентрация в непосредственно соприкасающихся слоях пород должна была бы выравниваться за длительные промежутки геологического времени. Однако фактически диффузионного обмена между породами не происходит, что обнаруживается исследованием горных растворов.

Доказательством того, что роль диффузии в грунтах часто преувеличивается, является также сохранение стратификации иловых растворов. В частности, П. Н. Палей (1948) приводит в качестве примера оз. Горькое Курганской области, в котором концентрация илового раствора меняется от 75 г/л в верхнем слое до 2 г/л в нижнем и снова резко возрастает (до 25 г/л) в подстилающей глине. При этом мощность слоя ила составляет всего 2 м и отвечает возрасту озера, исчисляемому в 2500 лет.

Одной из причин, препятствующих диффузии в уплотненных горных породах, является уменьшение влажности и пористости пород. Крайние условия наблюдаются в породах, сложенных кристаллическими слоями (в наших случаях ангидритом), при влажности, составлявшей иногда сотые доли процента. Естественно, что такие породы действительно абсолютно водоупорны и диффузия растворенных веществ в них исключается. Неясен вопрос относительно возможности диффузии электролитов в известняках. Уже сравнительно давно Витман (Whitman, 1928) экспериментально показал, что диффузия йодистого калия в белом мраморе, который предварительно насыщался водой, происходит примерно с той же скоростью, что и в воде. Однако результаты этих опытов вряд ли можно распространить на все природные известняки, в частности на серые известняки известково-мергельной толщи верхнего мела в районе Кавказских минеральных вод, содержащие прослой глинистого материала.

Несомненно, однако, что в породах, сложенных в основном глинистым материалом, при их уплотнении (уменьшении влажности) диффузия уменьшается. Это подтверждается экспериментальными данными по скорости диффузии солей в глинах (Husted, Low, 1954; Bloksma, 1957; Окнина, Приклонский, 1957).

Большая часть этих исследований, однако, проводилась в области довольно высоких влажностей глин — при их пластическом состоянии. В частности, в опытах Окниной и Приклонского влажность монтмориллоновой глины составляла 114,2—58,2%. Это, конечно, не соответствует природным условиям, существующим в породах, уплотненных под давлением, достигающим нескольких тысяч килограммов на квадратный сантиметр**

* Гидрохимическая ступень — интервал геологического разреза, на протяжении которого происходит изменение минерализации на 1 г/л. Эта величина для подземных вод имеет обычно порядок десятков или сотен метров.

** Такая влажность уплотнения достигалась нами и в лабораторных условиях (Крюков, Комарова, 1954).

и превращающим глины в плотные аргиллиты с влажностью порядка 5—10%.

Только в одной из работ (Husted, Low, 1954) констатировалось отсутствие диффузии солей в геле бентонита, увлажненного до насыщения парами воды при относительной упругости 25%.

Экстраполяция условий диффузии в сторону малых влажностей затруднена тем обстоятельством, что уменьшение диффузии связано не столько с пространственными условиями, сколько со свойствами воды в породах и электрохимическими явлениями.

Однако даже отсутствие измеримой в лабораторных условиях диффузии не может служить доказательством невозможности ее проявления за длительные геологические сроки. Моделирование подобных — связанных со временем — процессов неосуществимо, поскольку длительность природного процесса и доступного лабораторного эксперимента отличается в 10^8 — 10^9 раз. Всякая же измеримая диффузия должна была бы привести к выравниванию за геологическое время. Поскольку мы не можем определить или вычислить скорость диффузии в значительно уплотненных породах, то вынуждены констатировать отсутствие диффузии на основании природных наблюдений и давать ему то или другое объяснение.

Малая влажность как причина отсутствия диффузии является, по-видимому, достаточным объяснением сохранности слоев растворов повышенной концентрации в однородной толще водонепроницаемых пород. Примеры стратификации такого рода наблюдались в толще плотных глинистых известняков верхнего мела в районе Кавказских минеральных вод (скважина № 53, см. рис. 57), а также в такой же толще известняков верхнего мела в районе нефтяного месторождения Селли (Дагестан) (скважина № 25, см. рис. 68). При этом мы предполагаем, что геологические условия возникновения таких прослоек заключались во временном значительном изменении солености бассейна осадконакопления и даже, быть может, в его пересыхании*.

Существенно отличные факторы возникновения и сохранения стратификации растворов могут играть роль в формациях осадочных пород, неоднородных по литологическому составу, особенно при чередовании пород, значительно различающихся в коллоидно-химическом отношении — по содержанию высокодисперсных фракций, их гидрофильности и адсорбционной способности. Таковы, например, глины и аргиллиты, с одной стороны, и песчаники, алевроиты, а также породы, сложенные карбонатным кристаллическим материалом (известняки, доломиты), — с другой.

Первоначальные различия в составе растворов, пропитывающих смежные слои осадков в период их седиментации, естественны. Они могут быть связаны с изменениями солености бассейна осадконакопления, происходящими одновременно с изменениями общих условий образования осадков, в частности глубины бассейна. Можно было ожидать, что если из осадков не образуются абсолютно непроницаемые породы, то различия в составе заключенных в смежных слоях растворов должны были бы за длительные геологические сроки исчезнуть в результате выравнивающейся диффузии. Однако возможность диффузионного обмена в этих условиях может быть ограничена дополнительными причинами, играющими роль даже при относительно высокой влажности пород.

Диффузии могли препятствовать указанные выше коллоидно-химические различия между чередующимися слоями пород, при которых возможно не только сохранение стратификации растворов, но даже ее возникновение в

* Ранее принимавшееся отнесение известняков к осадкам, свойственным только глубоководным фациям, считается теперь неправильным (Наливкин, 1955). Вместе с тем следует указать, что, согласно А. Л. Яншину (1961), и глубокие древние морские бассейны, не имеющие современных аналогов, могли иметь высокую соленость воды и быть солеродными.

процессе литификации слоистых осадков, первоначально пропитанных однородным раствором.

Возможность возникновения неравномерного распределения электролитов между слоями пород, отличающихся по коллоидно-химическим свойствам, находит подтверждение в явлениях, наблюдаемых при отжимании растворов из глин и других гелей в лабораторных условиях с применением высоких давлений. Как уже было показано (Крюков, 1959е; Крюков, Жучкова, Ренгартен, 1962), при отпрессовывании растворов из глин различного минералогического состава обнаруживается уменьшение концентрации последовательно выделяемых фракций раствора. Остающийся после отжимания раствор менее минерализован, чем выделенный, причем если примененное для отжимания давление было достаточно велико (порядка тысячи кг/см^2), то для гидрофильных глин оставшийся раствор не может иметь высокую минерализацию, независимо от того, насколько высока концентрация раствора до отжимания.

Таким образом, само отжимание растворов из глинистых пород в процессе их диагенеза и катагенеза приводит к тому, что концентрация раствора, остающегося в уплотненных глинах (аргиллитах, глинистых сланцах), понижается. Вместе с тем концентрация раствора в породах, сложенных грубодисперсным материалом, не меняется и может оставаться сколь угодно высокой, вплоть до насыщения. В результате уже при уплотнении слоев таких пород возникает стратификация содержащихся в них горных растворов, если даже минерализация первичных растворов была одинакова.

Изменение концентрации растворов при отжимании из гелей имеет природу мембранного равновесия Доннана. Такую же природу имеет и по существу тождественное этому явлению возникновение неравномерного распределения электролитов между глинистыми и песчанистыми (или аналогичными им) слоями пород.

Следует подчеркнуть, что возникающие в данном случае препятствия к вырабатыванию концентраций определяют равновесные условия и принципиально отличаются от препятствий, ограничивающих только скорость диффузии и не исключающих достижения равномерного распределения.

Рассмотренные эффекты проявляются в тем большей степени, чем выше гидрофильность глины. В лабораторных условиях они были наиболее выражены для бентонитовых глин, особенно для аскангеля. Вместе с тем степень гидрофильности определяется и количество влаги, остающейся в глинах, отжатых при определенном давлении (Крюков, Комарова, 1954 б).

Сравнительной мерой гидрофильности пород, находящихся в природной обстановке под одинаковой нагрузкой, может служить величина их естественной влажности. Поэтому для характеристики наблюдаемых в природе закономерностей необходимо сопоставление минерализации горных растворов не только с минералого-петрографическим составом пород, но и с их влажностью. Наибольшая минерализация растворов обнаруживается в породах, имеющих наименьшую влажность и содержащих меньшее количество гидрофильного глинистого материала.

Примеры стратификации растворов, совпадающей с указанным чередованием литологического состава пород, гораздо более многочисленны, чем примеры возникновения прослоек горных растворов повышенной минерализации в однородной толще пород.

На такие случаи мы неоднократно обращали уже внимание при описании горных растворов района Кавказских минеральных вод, а также района нефтяных месторождений Дагестана. Особенно отчетливо она проявлялась в пестроцветной толще отложений верхней юры как в районе Кавказских минеральных вод (скважина № 41 на р. Кич-Малке), так и в Дагестане

Стратификация горных растворов в породах, неоднородных по литологическому составу

Местоположение и № скважины	Глубина, м	Стратиграфический индекс	Порода	Естественная влажность, %	Минерализация, мг-экв/л
Кич-Малка, № 41	228	J ₃ ^{tit}	Аргиллит с включениями ангидрита и гипса	8,86	360
Там же	250	J ₃ ^{tit}	Доломитистый песчано-алевроитовый аргиллит	2,52	5079
»	335	J ₃ ^{tit}	Ангидрит с включениями аргиллита	3,31	476
»	365	J ₃ ^{tit}	Доломит	1,37	4466
»	400	J ₃ ^{tit}	Аргиллит	14,91	414
»	430	J ₃ ^{tit}	»	4,61	195
»	460	J ₃ ^{tit}	Алевролит	4,27	3670
Суворовская, № 11	363	Pg _I ^{ess}	Аргиллит	5,86	660
Там же	378	Pg _I ^{ess}	Переслаивание алевролита и алевролитистого аргиллита	1,28	2877
Селли, № 20	2202	J ₃	Песчаник	0,7	4000
»	2254	»	Аргиллит	1,7	1050
Саратовская ГЭС, № 4782	42,00	C _г пс ^c	Глина	28,1	36,0
Там же	42,15	C _г пс ^c	Алевроит рыхлый	20,7	109,5
»	42,45	C _г пс ^c	Глина	30,9	64,8

в районе нефтяного месторождения Селли (скважины № 20 и 25, см. рис. 67 и 68).

Наиболее показательные примеры сведены в табл. 23. Здесь, кроме данных для описанных выше скважин, приведены также данные для скважины в районе строительства Саратовской ГЭС (г. Балаково). Для этой же скважины мы приводим и профиль состава горных растворов (рис. 70). Ее особенностью является сравнительно малая минерализация горных растворов; при этом относительные различия концентрации в разнородных слоях пород особенно велики.

А. Е. Бабинец (1957) также указывает на заметно меньшую минерализацию растворов «в толщах глинистых грунтов, залегающих в приконтактных зонах с водусодержащими породами», не касаясь, однако, причин этих различий. Аналогичные соотношения между минерализацией горных растворов и содержанием в породах глинистого материала отмечались также в работах З. В. Пушкиной (1964), Л. И. Флеровой (1968) и Т. С. Подгорной (1968).

Общая закономерность, вытекающая из приведенных данных, подтверждает высказанные выше соображения относительно связи минерализации растворов с минералого-петрографическим составом пород и их влажностью. Естественно, что эта связь не является количественной и индивидуальные особенности пород не могут быть целиком определены приведенной краткой характеристикой их и величиной естественной влажности.

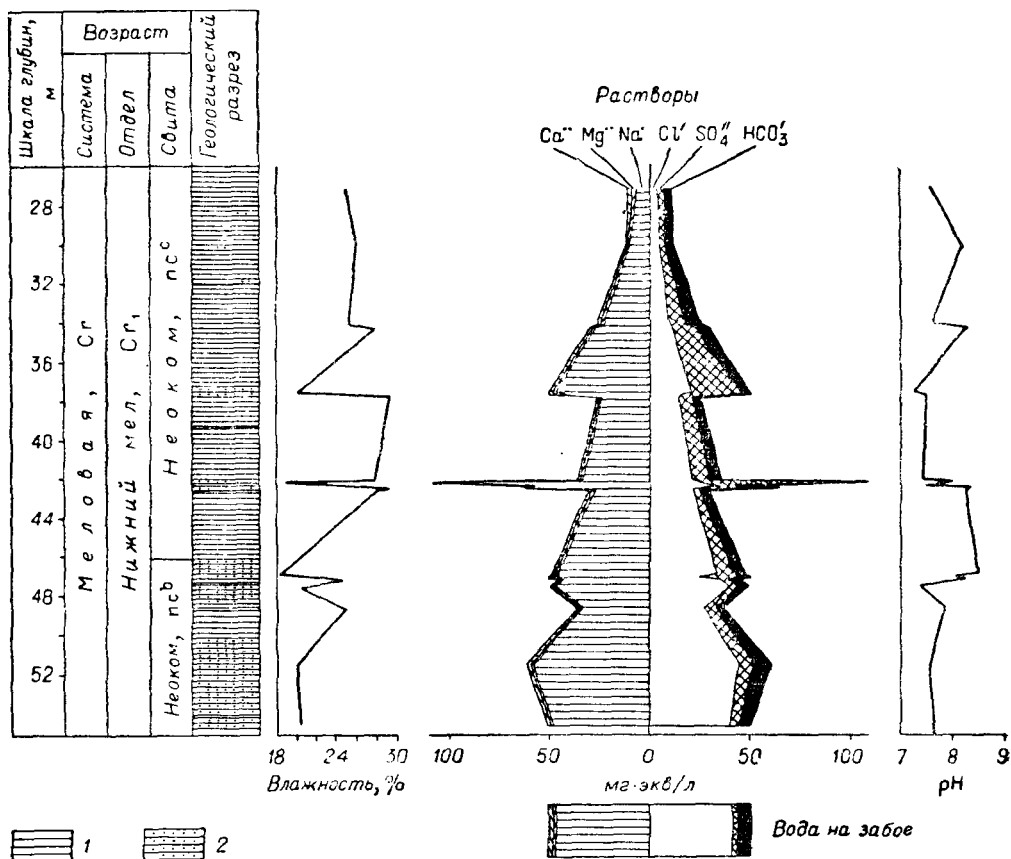


Рис. 70. Скважина № 4782 а, район Саратовской ГЭС, г. Балаково.

Условные обозначения: 1 — глина; 2 — алевроит рыхлый.

Более точные зависимости могла бы дать подробная коллоидно-химическая характеристика пород. Однако на данном этапе приходится ограничиваться приведенными нами простыми соотношениями.

При объяснении причин возникновения слоистости подземных вод необходимо учитывать, что существование стратификации горных растворов описанного выше характера указывает на отсутствие реальных условий для свободного распределения электролитов в породах по вертикали — равномерного или меняющегося по какому-либо простому закону под влиянием гравитационного силового поля, градиента температуры или давления.

Следует также отметить, что ни на одном из рассмотренных нами разрезов не было отмечено такого распределения минерализации горных растворов, которое указывало бы на проявление процесса ионной фильтрации (обратного осмоса).

Причины стратификации горных растворов — рассмотренные выше коллоидно-химические факторы, первичные условия образования осадков и комплекс процессов, приводящих к образованию современной осадочной породы, в том числе гравитационное и тектоническое уплотнение. Весьма важны также условия движения подземных вод, существенно различные в разнородных слоях пород.

Поскольку вертикальная зональность горных растворов имеет различный характер в разных формациях осадочных горных пород, она может быть использована для определения границы между ними. Особенное значение могла бы иметь возможность расчленения отложений осадочных пород, немых в отношении наличия палеонтологических остатков. Рассмотрение этого вопроса выходит за пределы наших задач и возможностей, однако мы укажем на один пример подобного применения результатов исследования горных растворов. Имеется в виду вопрос об определении границы между титон и валанжином в районе р. Кич-Малки (Кавказские минеральные воды). Эта граница, как указывает Муратов (1948), не может быть точно определена: «переход от юры к мелу совершается здесь непрерывно и совершенно постепенно. Только бедность фауны не позволяет его наметить определенно. Мы не можем поэтому говорить о мощности титонской и валанжинской толщ». Единственным доказательством принадлежности известняков к верхнемеловому возрасту являлась находка В. П. Ренгартеном аммонита на р. Кич-Малке. Однако этот аммонит был найден в осыпи, и не известно, к какой части толщи он относится.

Как явствует из рис. 50 (скважина № 41 на р. Кич-Малке), обозначенная здесь граница между валанжином и титоном соответствует как изменению литологического состава пород, так и изменению характера стратификации горных растворов. Осадки и горные растворы титона характерны для чередующихся лагунно-континентальных фаций, тогда как осадки и растворы нижнего мела значительно более однородны и больше соответствуют морским условиям осадкообразования. Таким образом, по-видимому, в данном случае граница между юрой и мелом определена точно: ее положение подтверждается данными по составу горных растворов.

О РОЛИ ГРАВИТАЦИОННОГО ФАКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Все фактические данные относительно состава горных растворов отражают большое разнообразие в характере их стратификации, соответствующее многообразию геологических, гидрогеологических и физико-химических условий формирования вещественного состава пород, включая, как составную их часть, и горные растворы.

Вместе с тем в гидрогеологии и гидрохимии довольно распространены теории, унифицирующие факторы формирования состава подземных вод и основанные на присвоении особой роли некоторым физико-химическим процессам, проявление которых должно было бы замаскировать наблюдаемое разнообразие природных явлений. К числу таких теорий, выводы из которых находятся в явном противоречии с общей картиной стратификации горных растворов, относится предложенная К. В. Филатовым (1947, 1956) так называемая гравитационная гипотеза формирования состава подземных вод. Этой гипотезой объясняется происхождение высокоминерализованных глубинных вод, а также порядок вертикального распределения вод по составу: гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных.

Сущность этой получившей известность гипотезы заключается в том, что ионы в подземных водах распределяются под влиянием силы тяжести в соответствии с их ионной плотностью, что приводит к вертикальной зональности как в отношении общей минерализации вод, так и их качественного состава.

Грубая ошибочность физико-химических предпосылок этой теории, а также ее несоответствие действительной картине вертикальной зональнос-

ти подземных вод уже неоднократно отмечались О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым (1957), Н. А. Огильви (1958) и А. М. Овчинниковым и Б. Ф. Маврицким (1960).

Вместе с тем в статьях О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова, а также в статье А. В. Копелиовича (1961) взамен гипотезы К. В. Филатова выдвигается новая теория вертикальной зональности, основанная на своеобразном представлении о нисходящем движении ионов, которая приводит к тем же качественным выводам относительно изменения состава и минерализации вод с глубиной.

Эта последняя теория недавно уже была использована З. В. Пушкиной (1963 а, б, в, 1964) для объяснения характера изменения состава горных растворов по глубокой морской скважине в районе Южного Каспия. При этом смысл исследования горных растворов как объекта геолого-исторического изучения был, по существу, утрачен и подменен попыткой увязать полученные данные с указанной теорией.

Ввиду важного методологического значения, которое имеет установление надлежащих норм использования физико-химических теорий в геологии, мы считаем необходимым остановиться на этом вопросе несколько подробнее.

Само по себе наличие тенденции к установлению седиментационного равновесия в поле силы тяжести не вызывает сомнений. Условия этого равновесия определяются гипсометрической формулой Лапласа, общее значение которой для любых взвешенных частиц (молекул газов, растворенных молекул или ионов, коллоидных частиц) было теоретически и экспериментально доказано классическими работами Перрена, Смолуховского и Сведберга, а также (для равновесий ионов в гравитационном и центробежном поле) работами Толмана (1911), Педерсена (1934), МакИннеса (1949) и др.

Однако количественное проявление этой тенденции — скорость седиментации и степень седиментации в равновесных условиях — существенно различно для различных систем, причем для растворов обычных электролитов оно выражено в наименьшей степени. При рассмотрении же природных систем не меньшее, а даже большее значение имеет возможность осуществления следующего из гипсометрического закона равновесного распределения. Хорошо известно, в частности, что движение воздушных или водных масс нарушает такое распределение в атмосфере или в океане. Число же факторов, препятствующих установлению седиментационного равновесия в подземных водах, основная масса которых находится в форме горных растворов, весьма велико. Но даже если абстрагироваться от реальной обстановки и представить себе вместилище подземных вод как вертикальную трубу, находящуюся в изотермических условиях, то и в этом случае распределение, следующее из законов седиментационного равновесия, не имело бы ничего общего с основными закономерностями вертикальной зональности подземных вод.

Количественная оценка гравитационного эффекта может быть дана не только расчетом по гравитационной формуле, но и на основании прямых экспериментальных данных, характеризующих распределение растворенного электролита в гравитационном поле. Эти данные были уже давно получены путем измерения электродвижущих сил так называемых гравитационных ячеек. Такие ячейки, открытие которых принадлежит Р. А. Колли (1875), изучались затем многими исследователями, в том числе Р. Стоксом и Р. Робинсоном (1963). Еще Де-Кудр (1896) выполнил с большой точностью измерения э.д.с. гравитационных ячеек с различными электролитами. Эти ячейки представляли собой вертикальные стеклянные трубки длиной 377 см, наполненные электролитом. Разность потенциалов между частями раствора в верхнем и нижнем концах трубки измерялась с помощью двух каломель-

ных полуэлементов. Для раствора NaCl с концентрацией 19,9 % э.д.с. была найдена равной 0,0315 мв на 1 см высоты. Эта разность потенциалов, которая может рассматриваться как э.д.с. концентрационного элемента, соответствует различию в концентрациях раствора всего около 11% в слоях, отстоящих по вертикали на 1 км, т. е. характеризует весьма незначительную величину гравитационного эффекта.

Оценка роли гравитационного фактора в изменении состава подземных вод с глубиной была дана также Н. А. Огильви (1958) на основании рассмотрения термодинамических условий статического равновесия применительно к породам с относительно крупными порами или трещинами. «Числовые расчеты, — пишет он, — показывают, что поле силы тяжести обуславливает лишь очень небольшое изменение концентрации с глубиной. Например, в 10%-ном растворе NaCl при 285° К концентрация этой соли должна увеличиваться с глубиной в 1,16 раза на 1 км». Такая оценка, полученная совершенно независимым путем, весьма близка приведенной выше.

Таким образом, исходя из кинетических и термодинамических представлений, можно показать, что даже в идеальных условиях — при отсутствии каких-либо препятствий к установлению седиментационного равновесия — количественное проявление гравитационного эффекта таково, что им ни в коем случае не может быть объяснено образование высокоминерализованных глубинных вод.

Возможности такой количественной оценки гравитационного эффекта совершенно не были учтены в работах К. В. Филатова, О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова, а также А. В. Копелиовича, указывающих только последовательность расположения ионов в ряду, соответствующем их распределению по вертикали.

При этом характерно, что К. В. Филатовым были совершенно произвольно подобраны такие величины (названные им «ионными плотностями»), в отношении которых порядок расположения ионов совпадал с догматизированной им схемой вертикальной природной зональности (сверху гидрокарбонатные воды, ниже — сульфатные и еще ниже — хлоридные). Величины ионной плотности использовались К. В. Филатовым после того, как предварительная оценка показала ему, что расположение ионов в порядке возрастания грамм-ионных весов (величин, которые в первом приближении могли бы быть положены в основу расчетов, основанных на гипсометрическом законе) не соответствует принятой им схеме: сверху должны были бы располагаться хлоридные воды, затем — гидрокарбонатные и внизу — сульфатные. К этому можно добавить, что, как отметил О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов, полученное им совпадение ионных плотностей с наблюдаемой зональностью основано на недоразумении, так как при подсчете ионной плотности использовались устаревшие значения величин радиусов ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} .

Когда же К. В. Филатов попытался применить прием с величинами ионной плотности по отношению к катионам, то здесь требуемый порядок (сверху ионы калия и натрия, ниже — кальция и магния) оказался обратным отвечающему природной зональности.

В схемах вертикальной зональности подземных вод, предложенных О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым (1957), а также А. В. Копелиовичем (1961), последовательность распределения анионов принимается соответствующей возрастанию их так называемой отрицательной гидратации в ряду HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , J^- , а для катионов — убыванию положительной гидратации в ряду Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , K^+ . Этим рядам, согласно предлагаемой теории, соответствует возрастание дополнительных скоростей движения ионов, направленных вниз, или их «самодиффузия», вызывающие в условиях

возрастания давления возникновение вертикальной гидрохимической зональности подземных вод.

Эта теория, как мы уже упоминали, не дает количественной меры вертикального распределения ионов. Что же касается качественной стороны, то распределение ионов иллюстрируется приведенной в работе О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова схемой, согласно которой концентрация гидрокарбонатных ионов имеет максимум в верхней зоне, а затем падает до нуля, концентрация сульфатных ионов таким же образом меняется в средней зоне, а концентрация ионов хлора, сначала очень низкая, начинает резко возрастать со средних глубин. Это совершенно искусственное построение, претендующее, по-видимому, на изображение природных закономерностей, не связано непосредственно с изложенной теорией и вместе с тем не имеет ничего общего с распределением, следующим из гипсометрического закона.

Поскольку гравитационное равновесие, как это было выше показано, вообще не может заметным образом сказаться на вертикальной зональности подземных вод, сомнительные или ошибочные положения, относящиеся к деталям этих теорий, не заслуживают более подробного обсуждения.

Вернемся теперь к статьям З. В. Пушкиной, послужившим поводом к рассмотрению нами роли гравитационного фактора. Ею приведены результаты исследования горных растворов, выделенных из морских илов и подстилающих их пород — глин и алевроитовых глин четвертичных и верхнеплиоценовых отложений южного Каспия с глубин до 1200 м. В основных чертах картина изменения солёности растворов с глубиной сводится к тому, что в пределах первых нескольких метров (в илах) она такая же, как и в морской воде (13,1 г/л), затем начинает возрастать, достигая значения 139 г/л, а с глубины около 875 м уменьшается, доходя на глубине 1138 м до 58 г/л. В составе растворов во всей толще преобладают ионы хлора и натрия.

Для объяснения возрастания минерализации растворов и накопления в них ионов хлора З. В. Пушкина привлекает теорию О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова. Уменьшение же солёности на больших глубинах объясняется влиянием слабоминерализованных пластовых вод.

Такое толкование полученных результатов ни в коей мере нельзя считать обоснованным. Использованная теория, как мы видели, никакого количественного основания для таких выводов не дает, а ее схематические качественные построения находятся в противоречии, в частности, и с данными, полученными З. В. Пушкиной. Это очевидно в отношении распределения как анионов, так и катионов. В частности, не наблюдается максимумов концентраций ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} , а соотношения и абсолютные концентрации катионов значительно меняются с глубиной и не соответствуют расположению их в ряду по степени гидратации.

Несоответствие принятым предпосылкам наиболее наглядно проявляется в отношении изменения общей минерализации и концентрации ионов хлора в растворах. Основное противоречие принятой гипотезе заключается в том, что начиная с глубины около 800 м наблюдается значительное уменьшение этих величин. Для объяснения этого противоречия привлекаются предположения относительно разбавления горных растворов слабоминерализованными пластовыми водами. Однако, как указывается во второй из рассматриваемых статей, эти воды сульфатно-натриевые, а в горных растворах концентрация сульфатов не только не увеличивается на участке предполагаемого влияния пластовых вод, но даже уменьшается. Таким образом, данное объяснение неосновательно, а необходимость к нему прибегнуть является одним из доказательств ошибочности основной концепции.

Характерной чертой приведенных З. В. Пушкиной вертикальных профилей общей минерализации растворов, а также концентрации в них ионов хлора является резко выраженная слоистость растворов, которая накладыв-

бается на общий ход изменения указанных величин с глубиной. Такая стратификация обнаружена благодаря достаточному частому отбору проб для исследования горных растворов. К профилю не прилагается литологическая колонка, однако указывается, что «при сопоставлении солёности (S) с данными гранулометрии оказалось, что чаще всего породы с повышенной солёностью поровых вод характеризуются меньшим содержанием глинистых и пелитовых частиц» (Пушкина, 1964, стр. 6).

Такого рода стратификация наблюдалась неоднократно. Причины ее возникновения и возможность сохранения рассмотрены в предыдущем разделе. Здесь же мы лишь подчеркнем, что наличие такой стратификации также является доказательством невозможности существования нисходящих потоков ионов, поскольку само чередование слоев с большей и меньшей минерализацией растворов не могло бы сохраниться или возникнуть при наличии направленного вниз движения ионов, какими бы причинами («самодиффузией» и т.п.) оно не вызывалось. Таким образом, собственные данные З. В. Пушкиной находятся в противоречии с теорией, привлеченной для их объяснения.

Тем не менее произвольное толкование полученных данных приводит З. В. Пушкину (1963а, 1964) к весьма ответственным выводам, заключающимся в том, что содержание ионов хлора в горных растворах, как и любые геохимические показатели (ионные соотношения $\frac{Cl}{Br}$ и др.), не могут быть использованы для оценки солёности древних бассейнов. Это положение выдвигалось в категорической форме, причем оно противопоставлялось предположениям С. В. Бруевича (1952) и Кулленберга (Kullenberg, 1952) применять исследование иловых растворов именно для суждения о солёности древних морей*. Правда, в работе З. В. Пушкиной (1963б) таких категорических заключений уже не делается и при перечислении различных факторов, участвующих в формировании состава поровых вод, на первом месте указывается исходный состав.

Ниже постараемся дать более общую оценку возможностям реконструкции солёности древних бассейнов осадконакопления на основании геохимических показателей. Здесь же мы хотели показать, что к интерпретации данных по составу горных растворов не должны привлекаться заманчивые по своей простоте, но искусственные и часто ошибочные в основе физико-химические теории формирования высокоминерализованных вод, подобные пресловутой гравитационной гипотезе и ее более поздним вариантам. Преимущество должно быть отдано привлечению широкого комплекса методов для установления геологической истории пород, в том числе исследованию горных растворов.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ СОЛЁНОСТИ ДРЕВНИХ БАССЕЙНОВ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Непосредственное и бесспорное значение исследования горных растворов заключается в возможности характеристики состава подземных вод, пропитывающих осадочные горные породы, а также степени их участия в формировании вод, выходящих на поверхность. Кроме того, данные о составе горных растворов могут быть использованы, наряду с другими характеристиками вещественного состава пород, в более общих геологических целях

* После этих работ в аналогичных целях исследование иловых растворов производилось О. В. Шишкиной (1955 и др.) и Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1960 и др.).

стратиграфии и фациального анализа. При этом, в частности, может быть рассмотрена возможность использования этих данных для реконструкции солености древних водоемов.

Этого вопроса мы неоднократно касались выше, так как он, естественно, возник при постановке наших исследований и рассмотрении полученных результатов.

Мы не имеем здесь в виду подробное обсуждение всех аспектов проблемы истории вод древних морских бассейнов, их метаморфизации и участия в формировании состава подземных вод. Многие из них рассматривались в монографии А. Н. Бунеева (1958), а также в недавней работе М. Г. Вальяшко (1962), специально посвященных данной проблеме. Коснемся в основном методологической стороны вопроса — оценки геохимических показателей, уже предложенных для определения солености древних морей, и выяснения возможности применения для этой же цели метода исследования горных растворов.

Однако вначале хотелось бы особенно отметить, что вопрос о солености древних морей был впервые поставлен М. В. Ломоносовым (1763, стр. 364—365) в его труде «О слоях земных». Он указал на то, что «дикие камни и глины, кои большую часть всего земного шара составляют, должны показывать в себе чувствительную солоность... Но как сего мало примечаем..., то непременно заключить должно, что оныя глины тогда еще сдились слоями, когда морская вода соли в себе весьма мало или и ничего не содержала». Вместе с тем М. В. Ломоносов отмечал, что в некоторых местах земной поверхности содержится много солей и что они, следовательно, «уже тогда произошли и стали сушею, когда моря были уже солонь; и тем отличают от себя места другие, кои происхождение было прежде солоности».

М. В. Ломоносов обратил внимание также на различие в возможности сохранения первичной солености в песках и глинах: «Отрепись не лъзя, что песок и другая некоторая материи, кои уже во время морской солоности произошли в натуре, могли соль из себя потерять промывкою от верхних вод, то есть речных и дождевых. Однако о глине, а особенно о диких камнях, того сказать не лъзя».

И действительно, как уже отмечалось выше, обычно наблюдаемую относительно малую соленость растворов в глинах нельзя объяснить тем, что глины были промыты пресной водой. Это особенно очевидно в тех случаях, когда глины переслаиваются с песчанистыми породами, содержащими высокоминерализованные растворы.

Таким образом, М. В. Ломоносов вполне определенно сформулировал представление о различиях в первоначальной солености древних морей, нашедших отражение в солености соответствующих осадочных пород, и, с другой стороны, указал на различную для пород разной водопроницаемости возможность потери первоначальной солености в результате промывки пресными водами поверхностного происхождения.

Приходится признать, что за 200 лет, прошедших с тех пор, когда эти мысли были высказаны, не так уж много сделано того, что могло бы существенно их дополнить.

Для оценки солености древних морей использовался почти исключительно палеонтологический метод, детальнейшим образом разработанный, но имеющий хорошо известные и существенные ограничения. Н. М. Страхов (1948, стр. 59), оценивая возможности расшифровки фациального типа древнего водоема на основании фаунистических признаков, дополняемых литологическими показателями, пишет: «Такой прием, как первый этап фациального анализа ископаемых осадков, конечно, правилен и приемлем, но только как первый этап. В дальнейшем необходимо всячески стремиться к то-

му, чтобы отыскать признаки, могущие позволить уверенно отнести бассейн к числу опресняющихся или осолоняющихся».

В качестве таких признаков в последнее время все чаще привлекают геохимические показатели, однако их установление и интерпретация находятся еще в стадии поисков.

Те показатели, которые в настоящее время предлагаются, основываются в значительной степени на применении методов, принятых в анализе почв. В сравнении с ними методы исследования осадочных пород, применяющиеся для определения содержания легкорастворимых солей, отстали на много лет. Действительно, даже метод водных вытяжек, уже очень давно и весьма широко используемый для анализа почв, в исследованиях осадочных пород применяется очень редко. В этом отношении показательно, в частности, высказывание Л. А. Гуляевой (1951, стр. 911), характеризующее недавнее состояние простейшего вопроса определения хлоридов в осадочных породах: «... данные по содержанию хлора отсутствуют почти полностью как в наиболее известных геохимических сборниках..., так и в отдельных встречающихся в литературе химических анализах».

Вместе с тем в некоторых из немногих работ по определению содержания хлоридов в породах эти данные уже использовались для реконструкции солёности древних морских бассейнов, хотя такая возможность не была сколько-нибудь серьезно обоснована.

При решении более простой задачи — установлении возможности исследования состава горных растворов в породах с малой влажностью мы пытались оценить надежность использования для этой цели данных водных вытяжек, а также метода небольшого искусственного увлажнения пород и показали, в каких довольно ограниченных условиях эта задача может быть удовлетворительно решена.

В то же время в работах Л. А. Гуляевой (1951, 1952) и А. А. Карцева (1953) рекомендовалось определение хлора в водных вытяжках из пород, причем не для расчета концентрации горных растворов, а для непосредственного решения, минуя горные растворы, задачи оценки солёности древних морей на основе содержания ионов хлора, вычисленного по отношению к сухой породе*.

Ошибочность такого упрощенного подхода очевидна. Содержание хлоридов в породе само по себе не может характеризовать не только солёность древнего моря, но и концентрацию раствора, находящегося в породе в настоящее время, которая определяется еще и влажностью породы. Численные примеры расчетов, иллюстрирующих это простое положение, приводят Н. М. Страхов (1957, стр. 160) и И. А. Юркевич (1962, стр. 133), отрицательно оценившие такой подход. Еще раньше это положение совершенно точно охарактеризовал А. Н. Бунеев (1945, 1956). Рассматривая содержание хлора в породах верхнего девона (московская скважина), он отметил очень резкие и незакономерные изменения солёности пород, вычисленные в процентах к воздушно-сухой породе, которые «вовсе не отражают колебаний солёности морской воды», поскольку «солёность породы определяется не только солёностью раствора, пропитывающего ее в условиях естественного залегания, но и количеством этого раствора»**.

В работе Т. И. Казьминой, З. Л. Маймина и Ю. Н. Петровой (1956) обращено внимание на зависимость содержания хлора в породах от их литологического состава. Однако сущность этой зависимости, в частности связь с влажностью пород, не была установлена. Отмечено только, что наибольшее

* Вычисление концентрации ионов хлора в горном растворе не имелось в виду, да оно и не было возможно, поскольку естественное содержание влаги в породах не определялось.

** Именно в связи с этим А. Н. Бунеевым и были произведены расчеты концентрации растворов в породах, вычисленные по отношению к естественному содержанию влаги.

содержание хлоридов наблюдается в глинистых породах, меньшее в аргиллитах и наименьшее — в песчаниках. Наблюдаемые нарушения в этой закономерности объясняются процессами вторичного засоления или выщелачивания в стадии эпигенеза.

Указанная основная закономерность, очевидно, может быть объяснена соответственным различием влажностей этих пород. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что в процессе уплотнения пород меняется не только их влажность, но и концентрация горного раствора, причем, как отмечалось выше, в глинистых породах концентрация уменьшается, а в песчанистых может оставаться высокой. Вследствие этого на известной стадии уплотнения не только концентрация раствора, но и общее количество хлоридов в глинистых породах может оказаться ниже, чем в песчанистых. Таким образом, само уплотнение пород без участия внешних факторов засоления или выщелачивания может в стадии эпигенеза изменить распределение хлоридов между глинистыми и песчанистыми породами в пользу последних.

Ввиду того, что определение одного только содержания хлора в породах явно недостаточно для оценки условий образования осадков и степени их проницаемости, И. Ф. Лосицкая (1960), а затем Л. А. Гуляева и И. Ф. Лосицкая (1963) применили новый вариант использования этих данных. Он заключается в том, что, кроме содержания хлора, определяется величина общей пористости* пород и проводится сопоставление фактически найденного содержания хлора с его содержанием, вычисленным исходя из предположений, что все поры заполнены морской пластовой или пресной водой. Естественно, что такое сопоставление приводит к выводам только сравнительного характера. При этом использование данных для пластовых вод надежно только в отношении пород соответствующих водоносных горизонтов, что весьма ограничивает рамки применимости данного метода. Во всяком случае, более логичным и имеющим более общее значение является использование А. Н. Бунеевым (1945) данных содержания водорастворимых хлоридов в породах и величины их естественной влажности (а не пористости высушенного образца) для вычисления концентрации горного раствора, которую затем можно сопоставлять с составом других природных вод.

Таким образом, первый из геохимических показателей — содержание хлора в породах — является явно непригодным для оценки солености древних морей. Что же касается попутно упомянутого нами способа использования этой величины для вычисления концентрации ионов хлора в растворе при естественной влажности, то этот вопрос является частным методическим вопросом исследования горных растворов.

Ввиду того, что абсолютные концентрации элементов в природных водах и в породах подвержены значительным изменениям и геохимическое значение этих концентраций не всегда легко поддается интерпретации, очень часто используются коэффициенты, указывающие соотношения между концентрациями пар некоторых элементов, близких между собой по физико-химическим свойствам и имеющих общие пути миграции. Этот геохимический метод особенно успешно развивается А. П. Виноградовым (1948, 1957). Некоторые такие коэффициенты были предложены и для установления генетических связей природных вод и пород с водами морей. Наиболее известный среди них — хлор-бромный коэффициент. Он был введен в гидрохимию А. Н. Бунеевым (1936, 1956), и его геохимическое значение для восстановления истории древних морей было установлено также А. П. Виноградовым (1944 а, б, 1948).

* По-видимому, при отсутствии образцов с естественной влажностью считается возможным оперировать с величиной пористости высушенного образца, что является, во многих случаях, недопустимым компромиссом.

Хлор-бромный коэффициент не может сам по себе характеризовать величину солености древних морей, поскольку он, как подчеркивал А. П. Виноградов, сохраняет свое значение при изменениях минерализации морской воды вплоть до стадии галогенеза. Вообще при оценке геохимических методов оценки солености всегда следует иметь в виду вопрос, поставленный Н. М. Страховым (1957, стр. 160): что ими определяется — «конкретная (цифровая) величина солености древних водоемов или же общий гидрохимический тип бассейна — пресные, солоноватые воды, морские водоемы?» Тем не менее использование этого коэффициента для характеристики горных растворов и их генезиса вполне оправдано, и он уже довольно широко применялся в работах, связанных с нашими исследованиями*.

Конечно, хлор-бромный коэффициент не может рассматриваться как безупречный и абсолютный показатель морского генезиса подземных вод хотя бы потому, что нам неизвестна степень постоянства этого коэффициента в водах древних морей**. Тем не менее его выбор удовлетворяет тем общим требованиям, которые предъявляются к такого рода геохимическим коэффициентам: химические свойства обоих элементов близки и, кроме смешения вод различного генезиса, только немногие процессы (галогенез и влияние соляных толщ) могут нарушить их соотношение.

Совершенно иными свойствами обладает другой коэффициент, предложенный — также для характеристики солености бассейнов осадконакопления — И. А. Юркевичем (1958, 1960, 1962). Этот коэффициент, названный им «коэффициентом солености» (K_s), представляет собой отношение концентрации ионов хлора к величине легкорастворимой фракции ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , определяемых в водных вытяжках, и выражается в эквивалентной форме:

$$\frac{r\text{Cl}'}{r\text{HCO}_3^- + r\text{CO}_3^{2-}}$$

Смысл этого коэффициента, по идее И. А. Юркевича, заключается в том, что ион хлора является доминирующим и характерным для морских соленых вод, а гидрокарбонатный — для континентальных пресных вод. При этом указывается, что данный коэффициент предлагается исходя из опыта океанологов, использующих для установления зон опреснения морской воды определение отношения щелочности воды к солености. Однако современные условия формирования океанических водных масс и генезис растворов, заключенных в осадочных горных породах, конечно, совершенно различны. Не учитывается при этом, в частности, то обстоятельство, что гидрокарбонатные ионы часто являются характерной составной частью многих глубинных вод, например, щелочных минеральных (такие примеры приводились нами для района Кавказских минеральных вод) и термальных вод вулканических областей. Для последних допускается даже участие эндогенных эманаций в формировании карбонатной системы (Набоко, 1963, стр. 127).

Вместе с тем величина щелочности вообще в наименьшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к геохимическим показателям, не только вследствие крайней динамичности этой величины в природных условиях, но и трудностей, связанных с ее правильным аналитическим определением. В данном случае последнее обстоятельство усугубляется ошибками, допущенными при установлении методики определения «коэффициента солености».

* Хлор-бромный коэффициент использовался в работах Г. В. Бунаковой (1964), специально посвященной вопросам геохимии галоидов в минеральных водах и горных растворах, а также Л. И. Номикос (1964) и З. А. Арсланбековой (1964).

** Это положение в некоторой степени уточняется работой В. А. Кротовой (1956), указавшей на дополнительные причины, влияющие на величину хлор-бромного коэффициента: глубину залегания водоносного горизонта и степень его закрытости.

Хорошо известно, что возникновение щелочности или ее изменения могут быть целиком обусловлены процессами, протекающими при самом приготовлении водной вытяжки, например, катионным обменом* или растворением карбонатов серной кислотой, образующейся при окислении сульфидов. Убедительные примеры таких изменений и искусственного образования щелочности дает сравнение результатов исследования водных вытяжек и горных растворов или растворов, полученных при незначительном увлажнении пород**.

Но интереснее всего то, что сам И. А. Юркевич не считает необходимым характеризовать анализом **естественное** состояние карбонатного равновесия в породах. Наоборот, он считает положительным то обстоятельство, что, — как он пишет, — «к моменту анализа породы возможность сохранения в ней **аномальных** (подчеркнуто нами) количеств CO_2 и находящихся с ним в равновесии количеств растворенного в грунтовом растворе карбоната кальция если не исчезает, то сводится к минимуму. Этому способствует то, что изъятый из скважины керн хранится в условиях непосредственного соприкосновения с атмосферой, что создает возможность выравнивания концентрации CO_2 в породе и окружающем воздухе. Для анализа порода в атмосферных условиях измельчается в тонкий порошок... Избыток растворенного карбоната кальция при этом полностью ликвидируется» (Юркевич, 1958, стр. 80). Естественно, что при такой подготовке образцов и приготовлении из них водной вытяжки возможность использования величин **щелочности** для каких-либо геохимических выводов совершенно исключается.

Существенно отличным критерием гидрохимического облика бассейна осадконакопления является определение в породах не легкорастворимых солей, а состава поглощенных оснований. Этот принцип был применен Т. П. Казьминой (1938), Г. Л. Стадниковым (1940), Ч. М. Халифа-Заде (1955), А. Н. Козиным (1958), но особенно подробно он обосновывался и широко использовался в ряде работ, выполненных Институтом геологии Арктики (Спи-ро, Грамберг, Вовк, 1955; 1956; Спиро, Грамберг, 1959; Спиро, Вовк, 1959; Спиро, Бонч-Осмоловская, 1961).

Основная предпосылка данного метода, как ее излагает Н. С. Спиро (см., например, 1961, стр. 39), заключается в том, что значительно лучше сохраняются в породе при ее диагенезе и эпигенезе поглощенные основания, чем легкорастворимые соли, и состав поглощенного комплекса соответствует таковому в период осадконакопления. Состав же раствора, отвечающий этим равновесным условиям, может быть найден экспериментально, если известна концентрация. Действительно, теоретически возможно допустить нахождение экспериментальным путем относительного состава равновесного раствора, однако практически это трудно осуществимо, и такая методика, собственно, и не предлагается. Но более важно то обстоятельство, что совершенно не доказанной является основная предпосылка — сохранность состава поглощенных оснований, преимущественная перед составом раствора. Во всяком случае, она противоречит основным закономерностям катионного обмена, связывающим соотношения ионов в адсорбированном состоянии и равновесном растворе.

Следует указать, что Ч. М. Халифа-Заде, ранее применивший этот принцип, сам дал ему весьма осторожную оценку. Основные затруднения в расшифровке получаемых данных он видит в необходимости принимать во

* Можно указать на давно описанную К. К. Гедройцем схему (погл. компл.) $\text{Na}_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons$ (погл. компл.) $\text{Ca} + 2\text{NaHCO}_3$, объясняющую происхождение соды в растворе и лежащую в основе теории генезиса солонцов.

** Такие данные приведены выше, а также в работах Н. П. Цыба и З. А. Арсланбековой, Л. И. Номикос и П. А. Крюкова (1962).

внимание диагенетические изменения в породе, а также воздействие проникающих в породы вод, которые могут изменить «исходные составы легкорастворимых солей и поглощенного комплекса катионов».

Метод восстановления гидрохимического облика водоемов по составу поглощенных оснований в породах был подвергнут экспериментальной проверке и серьезной критике в работе Н. К. Кусковой (1960). Н. К. Кускова пришла к выводу, что «без учета состава пластовых вод использование данных по количественному составу поглощенных оснований в целях разрешения тех или иных геохимических вопросов может быть совершенно ошибочным».

Таким образом, все рассмотренные геохимические показатели, применявшиеся для реконструкции солености древних морей, недостаточно обоснованы*. Приведенные нами соображения полностью подтверждают оценку, данную этим же показателям Н. М. Страховым (1957, стр. 160), указавшим, что они «серьезного принципиального своего обоснования еще не получили, а напротив, базируются на весьма упрощенном подходе к делу».

Характерно, что, предлагая свои методы оценки солености древних бассейнов, как И. А. Юркевич, так и Н. С. Спиро с сотрудниками сами указывали на то, что наиболее пригодным для этой цели был бы метод отжимания растворов из горных пород. И. А. Юркевич (1958), ссылаясь на работы С. В. Бруевича по изучению грунтовых (морских иловых) растворов методом отжимания или отсасывания**, пишет: «Такой прием мог бы дать наиболее объективный материал и для палеогидрохимических реконструкций, но осуществление его в применении к древним осадочным породам крайне затруднительно и сложно из-за очень низкого содержания воды в породах и необходимости больших усилий для извлечения». Ту же мысль высказывают К. С. Бонч-Осмоловская и Н. С. Спиро (1956): «Исследование отжатых иловых или почвенных растворов, по-видимому, дает наиболее правильную характеристику жидкой фазы, равновесной с поглощенным комплексом твердой части ила или почвы. Но вследствие малой влажности многих почв и большинства осадочных пород отжатие растворов затруднительно или невозможно. Поэтому обычно применяется метод водных вытяжек, который, однако, имеет существенные недостатки».

С другой стороны, А. Н. Козин и К. И. Мжачик (1958) усмотрели трудности в получении и хранении парафинированных образцов, что заставило их отказаться от исследования горных растворов в породах с естественной влажностью и предложить рассчитывать содержание солей по отношению к сухой породе.

Сомнения относительно возможности широкого использования метода исследования горных растворов с ссылкой на то, что этот метод «громоздок и трудоемок и не годится для массовых анализов», высказывались также Э. С. Залманзон и Н. М. Страховым (1957) в руководстве «Методы исследования осадочных пород». При этом метод исследования горных растворов не рассматривался среди возможных других методов реконструкции солености древних водоемов. Вместе с тем указывалось, что при изучении состава жидкой фазы пород «наибольшую степень приближения дает, по-видимому, все же метод выдавливания».

Теперь очевидно, что трудности, связанные с исследованием горных растворов, имеющие чисто технический или даже организационный характер,

* Особое положение занимает хлор-бромный коэффициент, который не предназначался для количественной оценки солености, хотя иногда и использовался для этой цели.

** Опубликованные к тому времени наши работы, а также работы В. В. Красинцевой, В. Д. Ломтадзе и выполненная совместно с нами работа С. Л. Закс и В. Ф. Бурмистровой (Институт нефти АН СССР), вероятно, не были известны автору.

не столь уж велики, о чем свидетельствует опыт целого ряда лабораторий, уже получивших обширный материал по составу горных растворов на различных объектах. Поэтому аргументы такого рода не следует принимать во внимание при сравнении различных методов и оценке их перспектив. Значительно важнее установление принципиальных возможностей применения того или другого метода, в частности, в качестве критерия солености древних водоемов. Нами это уже было сделано в отношении рассмотренных выше геохимических показателей; что же касается метода исследования горных растворов, то его возможности мы также оценивали в предыдущем изложении, и нам остается только подытожить ранее высказанные соображения.

В предыдущей главе были изложены результаты экспериментальных исследований явлений, связанных с выделением горных растворов из пород. Эти результаты позволяют дать в основных чертах ответы, во-первых, на методический вопрос — относительно возможности исследования путем отжимания в лабораторных условиях естественного состава горных растворов, и, во-вторых, — геолого-исторический — о возможности сохранения в породах при их уплотнении в природной обстановке растворов, соответствующих периоду осадконакопления.

Что касается первого вопроса, то на него может быть дан, в общем, положительный ответ. Само по себе выделение раствора при правильном выборе метода и условий его применения не вносит существенных изменений в состав раствора. Вместе с тем выяснилось, что горные растворы, уже находясь в породе, обладают неоднородностью в отношении не только физических свойств, но и состава. Вследствие этого последовательно выделяемые фракции раствора могут иметь неодинаковую, понижающуюся концентрацию. Это не связано с предполагаемым существованием фильтрационного эффекта, при наличии которого оставшийся в породе раствор должен бы быть более концентрированным, чем выделенный. В действительности же наблюдается обратное соотношение между концентрациями отжатого и оставшегося раствора вследствие связывания воды в породе.

Нами приводились доказательства того, что наблюдаемая неоднородность отвечает природе явления, а не является следствием какого-либо дефекта метода выделения раствора. Подтверждением этому служит, в частности, то обстоятельство, что неоднородность обнаруживается не только при отпрессовывании растворов, но и при их замещении.

Неоднородность растворов может представить затруднения в интерпретации результатов анализа выделенной части раствора. Однако эффект неоднородности, очень резко проявлявшийся в опытах на некоторых моделях, обладавших очень высокой гидрофильностью (бентонитовые глины, ионообменные смолы), не так значителен для естественных пород, а для некоторых разностей он вообще не обнаруживается. Это было установлено исследованием некоторых типичных разностей пород в районе Кавказских минеральных вод и на участке строительства Волжской им. XII съезда КПСС ГЭС*. При этом для пород, которые могут обладать свойствами коллекторов, в частности песчанистых, основная часть выделяемого раствора однородна по составу, и ее характеристика вполне реальна. Следовательно, для таких пород, могущих служить в закрытых структурах вместилищем «погребенных» вод, нет методических препятствий для определения состава горных растворов. Для глинистых же пород неоднородность раствора проявляется часто, и в то же время ее подробная характеристика путем анализа последовательно выделяемых фракций вряд ли осуществима в качестве общего ме-

* Такие данные приведены в работе Н. П. Цыба и П. А. Крюкова (1959), а также в диссертациях Н. П. Цыба (1958) и Л. И. Номикос (1964).

года. Таким образом, в этом случае приходится иметь в виду то, что анализ дает средний состав выделенной части раствора.

Те же самые экспериментальные исследования дают ответ и на второй вопрос относительно условий сохранности в процессе консолидации пород растворов первоначального состава, могущих характеризовать соленость древнего бассейна.

Прежде всего можно считать установленным, что наименее благоприятные условия для сохранения первичной солености растворов присущи глинистым породам. Это обстоятельство мы уже подчеркивали при рассмотрении характера стратификации горных растворов. Поэтому неверно предположение Н. С. Спиро, И. С. Грамберг и Ц. Л. Вовк (1956), служащее предпосылкой в их работах по восстановлению солености древних водоемов, о том, что наибольшие возможности в этом отношении может дать «исследование труднопроницаемых для воды пород, таких как глины». Именно при уплотнении глин действует изученный нами коллоидно-химический фактор, приводящий к уменьшению концентрации остаточного раствора в такой степени, что в аргиллитах первичные высокоминерализованные растворы уже не могут сохраняться. Таким образом, для глинистых пород к тем факторам диагенеза и катагенеза, которые уже известны*, добавляется новый фактор изменения состава растворов, имеющий, вероятно, наибольшее значение.

Что же касается пород, не содержащих в значительном количестве глинистого материала высокой гидрофильности, и особенно пород песчаных, песчано-алевритовых, а также, по-видимому, карбонатных, то их уплотнение само по себе не вызывает существенного изменения имеющихся в них растворов. С этой точки зрения они могут быть использованы в целях реконструкции солености древних бассейнов осадконакопления, если остальные гидрогеологические условия обеспечивают сохранение растворов. Вместе с тем в этих породах, как в коллекторах, могут быть обнаружены растворы, отжатые из глинистых пород и могущие в какой-то степени также отражать условия осадконакопления.

Таким образом, даже метод исследования горных растворов может быть применен для реконструкции солености древних бассейнов только в ограниченных условиях, и главным образом по той причине, что сами естественные процессы уплотнения осадков отражаются на составе растворов. Поэтому следует искать в общей геологической обстановке, в гидрогеологическом режиме подземных вод, в различных минерало-петрографических и физико-химических показателях те признаки, которые указывали бы на возможность минимальных изменений состава вод. Одним из важнейших таких показателей может быть состав горных растворов, который при благоприятном сочетании с другими условиями может явиться непосредственным критерием солености древнего бассейна. Однако подход к решению такой задачи должен быть осторожным. Поэтому мы при рассмотрении имевшихся данных по составу горных растворов только в немногих случаях высказывали предположения относительно возможной связи минерализации горных растворов с соленостью древних водоемов. Это были горные растворы в отложениях титона, по всем показателям характерных для лагунно-континентальной фации с резкой сменой минерализации растворов (скважина № 41, см. рис. 50), и прослойки очень высокоминерализованных вод в известняках верхнего мела, обнаруженные нами и в районе Кавказских минеральных вод (скважина № 53, см. рис. 57), и в Дагестане (скважина № 25, см. рис. 68).

* В отношении судьбы жидкой фазы процессы диагенеза и особенно катагенеза мало изучены. Имеются в виду первичные окислительно-восстановительные реакции в нлах, процессы катодного обмена, вторичное минералообразование и т. п.

Такого рода примерами далеко не ограничиваются перспективы использования результатов исследования горных растворов для реконструкции условий осадкообразования. Мы лишь в общих чертах сопоставили состав и минерализацию горных растворов с литологической характеристикой вмещающих пород и гидрогеологической обстановкой. Для того, чтобы исследование горных растворов могло стать одним из методов исторической геологии, требуется рассмотрение данного вопроса с более общих геологических позиций, с привлечением всего комплекса геологических данных, в том числе палеонтологических. Но, к сожалению, до сих пор исследование горных растворов остается преимущественно в сфере более узких интересов гидрохимиков и гидрогеологов.

Вместе с тем следует обратить внимание на рассмотренные выше ошибки в выборе методов определения других геохимических показателей, уже используемых для ответственных геологических реконструкций.

ОБЗОР РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ
ПОЧВЕННЫХ И ИЛОВЫХ РАСТВОРОВ

Мы уже указывали на многие общие физико-химические особенности почвенных, иловых и горных растворов, обусловленные сходством дисперсных систем, каковыми являются почвы, илы и осадочные горные породы. Этим определилось, прежде всего, то обстоятельство, что методическая сторона исследований почвенных, иловых и горных растворов явилась в значительной степени общей. Методы выделения, разработанные вначале применительно к почвенным и иловым растворам, были затем использованы и значительно усовершенствованы для изучения горных растворов. Конструкции приборов, служащих для выделения почвенных, иловых и горных растворов, в принципе одинаковы, хотя для исследования горных растворов обычно применяется более тяжелое оборудование.

Общее методическое и принципиальное значение имеют рассмотренные нами физико-химические явления, связанные с выделением (отжиманием) почвенных, иловых и горных растворов. Хотя наибольшее значение имеют природные процессы отжимания растворов из горных пород и сопровождающие их физико-химические явления, эти же процессы и явления играют весьма важную роль и на первоначальном этапе формирования осадков — при диагенезе иловых растворов. Явления, имеющие ту же природу, определяют в значительной степени условия равновесия в системе почва—почвенный раствор как в методическом аспекте (в частности, в связи с суспензионным эффектом, проявляющимся при измерении pH почв), так и при рассмотрении природных почвенных систем. Весьма близкие к этим явлениям и чрезвычайно важные теоретические вопросы связаны с изучением условий корневого питания растений.

Нами отмечались также генетические связи почвенных, иловых и горных растворов, подчас настолько тесные, что границы между ними могут быть намечены только условно.

Все эти обстоятельства определили целесообразность совместного рассмотрения общих вопросов исследования почвенных, иловых и горных растворов. Однако соответствующие частные проблемы, естественно, весьма различны, и их практические цели имеют мало общего.

Из этих отдельных проблем мы, по возможности подробно, рассмотрели проблему изучения горных растворов, основываясь главным образом на материалах собственных исследований.

Наряду с этим наши методические работы послужили в некоторой степени основой для развития исследований как почвенных, так и иловых растворов. Это дает основание сделать обзор таких работ, выполненных во многих случаях при нашем содействии или даже при прямом участии. При этом

мы не ставим своей задачей сколько-нибудь подробное рассмотрение предшествовавших работ по изучению почвенных и иловых растворов, поскольку такие обзоры уже публиковались*.

ПОЧВЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Методы выделения и анализа почвенных растворов имеют некоторые специфические особенности, определяемые как характером объектов, так и задачами их исследования.

Для выделения почвенных растворов — в зависимости от состояния влаги в почве и условий проведения исследований (полевых, стационарных) — применяется тот или другой метод. Наиболее широко применим метод замещения почвенных растворов спиртом, описанный выше в различных вариантах. Если есть необходимость сохранения газового режима в почвенном растворе, а также одновременного определения состава почвенного воздуха, то производится последовательное выделение воздуха и раствора из образцов почв с ненарушенной структурой. При исследовании влажных почв практически наиболее удобен метод отжимания с применением небольших давлений.

Обзор основных методов исследования почвенных растворов, а также описание лизиметрического метода, который в условиях сильного переувлажнения почвы может дать представление о составе почвенного раствора, даны в работе И. С. Кауричева, Н. А. Комаровой, И. Н. Скрынниковой и Е. И. Шиловой (1963).

Объем и концентрация выделенного раствора, особенно при исследовании засоленных почв, часто бывают достаточно велики для того, чтобы основные компоненты могли быть определены обычными методами анализа. Вместе с тем применение описанных выше полумикрометодов дает ряд преимуществ, позволяя ограничиться выделением меньшего объема раствора.

Именно в применении к исследованию почвенных растворов наибольшее распространение получили физико-химические методы анализа и среди них, прежде всего, измерения величин рН.

Значения величин рН не только могут быть использованы для оценки состояния кислотно-основных равновесий в почвенных растворах, но и как один из показателей условий корнеобитания растений. Однако измерения величин рН целесообразно производить не в выделенных растворах, а также не в почвенных суспензиях, как это обычно практикуется, а, по возможности, в почвах *in situ* при их естественной влажности или в почвах, искусственно увлажненных до пластичного состояния. При таких условиях устраняется неопределенность в интерпретации результатов измерения, вызываемая слабой забуференностью почвенного раствора или же возникновением рассмотренных выше эффектов типа мембранного равновесия Доннана.

Перспективным направлением в изучении почвенных (а также иловых) растворов является измерение *in situ* активностей не только водородных, но также и других ионов с помощью стеклянных и мембранных электродов, обладающих соответствующей специфической электродной функцией. В частности, измерение величин рNa уже входит в практику почвенных исследований (Комарова, Крюков, 1959; Зырин, Орлов, 1964; Romper, 1967).

Потенциометрические измерения в цепях без жидкостного соединения (например, с ячейками из стеклянного электрода с натриевой функцией

* Можно назвать работы В. А. Ковды (1946), Н. А. Комаровой (1958), И. Н. Скрынниковой (1959) по почвенным растворам и работы С. В. Бруевича (1956, 1958), О. В. Шинской (1955 и др.), Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1962) — по иловым.

и хлоросеребряного электрода) дают непосредственно активность электролита (в данном случае хлористого натрия), что имеет принципиальное значение, поскольку и физиологическое влияние солей в почвенных растворах на корневую систему, очевидно, определяется их активной концентрацией.

Среди методов исследования почвенных растворов *in situ* наибольшее распространение имеет измерение окислительно-восстановительного потенциала почв (величины E_h). Для этого обычно используются платиновые электроды — массивные и тонкослойные, но могут быть применены также полупроводниковые из двуокиси олова (Такаишвили, 1969) и стеклянные из специальных стекол, обладающих электронной проводимостью (Белюстин, Писаревский, Шульц, Никольский, 1964).

В анализе выделенных почвенных растворов физико-химические методы (потенциометрические и кондуктометрические) также находят применение. Сюда относятся, в частности, методы исследования карбонатного и других кислотно-основных равновесий в почвенных растворах (Крюков, Шульц, 1955; Скрынникова, 1959), а также методы определения концентраций отдельных ионов потенциометрическим титрованием и кондуктометрические методы определения общей минерализации растворов (Крюков, 1947а).

Значение исследований почвенных растворов наиболее очевидно для орошаемых почв, поскольку основные проблемы освоения новых территорий под земледелие в аридной зоне и их использования заключаются в борьбе с засолением почв. Критериями же характера и степени засоления почв, непосредственно определяющими условия обитания корневой системы растений, являются состав и концентрация почвенных растворов. Поэтому, как только были разработаны доступные методы исследования почвенных растворов, они были применены прежде всего для изучения динамики растворов в орошаемых почвах, подверженных засолению.

Первые исследования такого рода организованы нами совместно с В. А. Ковдой и П. И. Шаврыгиным в 1940 г. на Федченковском опытном мелиоративном поле в Центральной Фергане. Позднее, в 1941 и 1942 гг., аналогичные работы проводились П. И. Шаврыгиным и Т. А. Гевельсон в Голодной степи на станции Союз НИХИ. Растворы выделялись методами отпрессовывания и замещения спиртом под давлением. Благодаря применению этих достаточно эффективных методов был, по существу, впервые получен обширный материал по составу почвенных растворов для почв различных типов и характеру засоления в разнообразных условиях их водного режима. Динамика почвенных растворов исследовалась по сезонам, а также в соответствии с циклами поливов и стадиями развития хлопчатника.

Полученные данные позволили В. А. Ковде (1946) и П. И. Шаврыгину (1947, 1948, 1960, 1961) сделать целый ряд важных выводов относительно состава и режима почвенных растворов в различных условиях засоления.

Было, прежде всего, установлено, что концентрация солей в почвенных растворах засоленных почв Голодной степи и Ферганской долины значительно выше концентрации наземных и грунтовых вод. В процессе соленакопления в почвенных растворах происходит интенсивное повышение концентрации сернокислых и хлористых солей натрия, магния и калия, причем наибольшая минерализация почвенных растворов связана с накоплением в растворе солей NaCl и MgCl_2 . Однако насыщение почвенных растворов указанными солями в сильнозасоленных почвах Голодной степи было обнаружено только в отношении хлоридов натрия в условиях, когда общая концентрация почвенных растворов была выше 325—350 г/л. Насыщение же растворов сернокислыми и углекислыми солями кальция отмечалось на протяжении большей части года как для засоленных, так и незасоленных почв Голодной степи и Ферганы. На основании анализа солевого режима почвенных растворов сделаны выводы, имеющие большое практическое значение

для установления оптимального режима орошения и обоснования мелиоративных мероприятий.

Одно из интересных явлений, обнаруженное при этих исследованиях и подробно описанное в статье В. А. Ковды, П. И. Шаврыгина и Т. А. Гевельсон (1944), заключается в подщелачивании концентрированных почвенных растворов, происходящем в результате их разбавления после полива. При этом величина рН почвенного раствора может достигнуть таких высоких значений (>9), что это может вызвать гибель в течение нескольких часов всходов хлопчатника. Такие случаи, как указывает В. А. Ковда (1948, стр. 213), известны в истории хлопководства, но они не были объяснены.

Этот же эффект повышения величины рН наблюдался нами при экспериментальных исследованиях условий карбонатного равновесия в концентрированных растворах электролитов (Крюков, Шульд, 1955). Было установлено, что при разбавлении растворов, содержащих бикарбонат натрия и нейтральный электролит (например, хлористый натрий) в большой концентрации, происходит значительное повышение величины рН. Оно объясняется уменьшением констант диссоциации угольной кислоты при уменьшении ионной силы раствора и следует из выражения для величины рН раствора бикарбоната натрия:

$$\text{pH} = \frac{pK'_1 + pK'_2}{2},$$

где pK'_1 и pK'_2 — отрицательные логарифмы кажущихся констант диссоциации угольной кислоты. Этим же может быть объяснено и природное явление — повышение величины рН почвенных растворов после поливов. Однако следует иметь в виду, что в присутствии твердой фазы повышение величины рН и увеличение общей щелочности может быть вызвано также сдвигом адсорбционных равновесий, приводящим к вытеснению из поглощенного состояния ионов натрия, изменению условий растворимости карбоната кальция и повышению в растворе концентрации солей угольной кислоты*.

Исследования почвенных растворов проводились П. И. Шаврыгиным (1954) также в Барабинской низменности. Здесь на специальном стационаре, организованном на Убинской опытной станции, и были проведены сезонные и многолетние исследования почвенных растворов и других элементов солевого режима почв и грунтовых вод. Солевой режим изучался на семи почвенных разностях, характеризующих различную степень и характер засоления почв. Выделение растворов из более влажных образцов производилось отпрессовыванием, из менее влажных — замещением спиртом под давлением. Была установлена связь состава почвенных растворов с условиями рельефа и степенью растворимости содержащихся в почве солей. В пониженных участках рельефа для почвенных растворов характерен сульфатно-хлоридный солевой состав, на водораздельных элементах рельефа — сульфатно-гидрокарбонатный. Получены также данные, характеризующие влияние погодных условий на режим почвенных растворов. Кроме того, данные по концентрации почвенных растворов сопоставлены с характером растительных сообществ, на основании чего установлены требуемые при мелиорации понижение концентрации почвенных растворов, а в случае содовых солончаков и их нейтрализация. На той же Убинской опытной станции И. М. Голяковым (1957) исследовалось соотношение между почвенными растворами и водами верховодки в осушаемых болотных почвах. Здесь эти воды принимают активное участие в формировании состава почвенного раствора и оп-

* Этот эффект рассматривался нами выше (гл. IV).

ределяют процессы засоления почв — образование торфяно-болотных солончаков.

В дальнейшем П. И. Шаврыгиным (1956) исследовались почвенные растворы такыров Кизил-Арватской равнины, расположенной у подножья хр. Копет-Даг. Помимо выяснения роли почвенных растворов в генезисе такыров исследовалась динамика изменения их состава в полевых опытах по изучению различных приемов мелиорации этих почв (Шаврыгин, Ладыгин, 1956).

А. А. Кизиловой (1955) проведена работа по изучению состава и сезонной динамики почвенных растворов солончаков и сильнозасоленных почв Сугано-Сальянского массива Кура-Араксинской низменности и мелиорированных почв Северной Мугани. Установлено, что концентрация растворов в солончаках достигает 250—300 г/л при преобладании ионов хлора и натрия. Сезонное перемещение солей по профилю почвы тесно связано с механическим составом почвы: в глинистых солончаках соли перемещаются книзу до 50—80 см, в почвах легкого механического состава — до 120 см. Определен состав почвенных растворов солончаков различного типа засоления — приморского и континентального.

При этих исследованиях было проведено, в частности, сравнение методов выделения почвенных растворов отпрессовыванием и замещением спиртом.

Весной 1941 г. на Вахшской почвенно-мелиоративной станции Академии наук Таджикской ССР были нами начаты совместно с О. А. Грабовской исследования почвенных растворов, продолжавшиеся ею в течение ряда лет.

О. А. Грабовской они применялись не только для характеристики различных типов засоления почв и динамики соответствующих природных процессов, но и как экспериментальный метод изучения механизма засоления и рассоления почв на моделях. При этом был дан анализ различных факторов, определяющих характер засоления и состав почвенных растворов, в частности роли обменных реакций, а также равновесий с участием солей в твердой фазе. Эти работы обобщены в монографии О. А. Грабовской «Процессы рассоления почв долин Южного Таджикистана при мелиорации» (1961).

А. А. Волоховой (1958, 1959) исследования почвенных растворов проводились в связи с изучением процессов соленакопления в почвах дельты р. Сырдарьи. Растворы выделялись двумя методами: замещением спиртом (в модификации Н. А. Комаровой) и отпрессовыванием. В работе дана характеристика особенностей почвенных растворов и их сезонной динамики для различных типов почв: аллювиально-луговых (под различной растительностью), лугово-болотных, иловато-болотных и солончаков. Обнаружены многие детали режима солей в почве, обычно ускользающие от внимания при исследовании водных вытяжек или искажаемые при их приготовлении. Было, в частности, показано, что в пухлом солончаке концентрация почвенного раствора, достигающая на глубине 10—20 см 200 г/л, незначительно меняется по сезонам. По-видимому, верхний пухлый солевой слой предохраняет влагу от испарения.

Исследование почвенных растворов применено также Г. П. Максимюк (1961) в связи с изучением влияния промывок на свойства солончаковых солонцов. Однако в данном случае растворы отжимались из образцов почв, искусственно увлажненных до 25% от веса.

Почвенные растворы корковых солонцов исследовались В. Т. Додолиной (1962).

В работе Н. А. Комаровой (1958), посвященной главным образом методическим вопросам исследования почвенных растворов, в том числе сравнению и обоснованию различных методов выделения растворов, приводятся

также результаты применения разработанных методов к решению конкретных задач в природных условиях. Такие исследования были проведены на Ершовском и Малоузенском стационарах Почвенного института в Заволжье. Целью наблюдений, проведенных на каштановых почвах, было выяснение характера передвижения и степени закрепления некоторых удобрительных солей в условиях орошения. Установлено, что фосфаты в почвенных растворах передвигались не дальше слоя глубиной 5—10 см. Исследованиями, проведенными на солонцах, была дана характеристика коренных изменений в составе почвенных растворов, происшедших в результате мелиоративных мероприятий.

В результате этой работы показана возможность применения в полевых условиях метода выделения почвенных растворов в наиболее трудном случае — при исследовании солонцовых почв.

Основные задачи исследования почвенных растворов засоленных почв обычно связаны с обоснованием и контролем различных мелиоративных мероприятий: системы промывок и дренажа, а также режима орошения. Конечная цель этих мероприятий — установление концентрации почвенных растворов, благоприятной для произрастания культурных растений. Естественно, что при решении этих производственных задач необходимо исходить из определенных норм состава и концентрации почвенных растворов. Установить такие предельные значения при оценке солеустойчивости различных сельскохозяйственных культур — одна из важнейших задач исследования почвенных растворов в засоленных почвах.

Вопрос солеустойчивости растений в некоторой степени связан с вопросом засухоустойчивости (Максимов, 1944). Однако для засоленных почв в условиях орошения первостепенное значение имеет проблема солеустойчивости. Действительно, как показали еще Бриггс и Шанц (Briggs, Schantz, 1912, 1913), содержание влаги, превышающее так называемый мертвый запас, характерный для данной почвы, обеспечивает нормальные условия жизни растений в значительной степени независимо от их свойств. Это критическое количество влаги, определяемое непосредственными опытами как коэффициент «завядания» или же косвенными методами, например, центрифугированием почвы (Briggs, McLane, 1907), обычно значительно ниже имеющегося в засоленных почвах в условиях нормального орошения. Но поступление влаги в растение может ограничиваться также концентрацией электролитов в почвенном растворе, поскольку, согласно существующим представлениям, оно возможно лишь при условии превышения осмотического давления клеточного сока растений над осмотическим давлением почвенного раствора.

Таким образом, наряду с наличием в почвах воды, удерживаемой поверхностными силами (связанной воды в обычном представлении), в засоленных почвах значительно большее количество влаги может быть недоступным растению вследствие высокого осмотического давления почвенного раствора. При этом, хотя само по себе иссушение почвы увеличивает долю воды, связанную твердыми частицами, одновременно происходящее концентрирование почвенного раствора уменьшает количество и роль связанной влаги.

Преимущественное значение суммарной концентрации почвенного раствора, выражаемой его осмотическим давлением, не определяет еще, конечно, всех условий всасывания влаги корневой системой и физиологической роли различных ионов и, тем более, общих условий корневого питания растений. По мнению Б. П. Строгонова (1962, стр. 16), «осмотическое давление почвенного раствора имеет большое значение лишь в условиях чрезмерного засоления, когда в полной мере проявляется „физиологическая сухость почвы...“». Вместе с тем он считает, что на менее засоленных почвах

условия жизни растений определяются степенью токсичности солей. Фактически же эти простейшие вопросы находятся еще в самой первоначальной стадии разрешения.

В большинстве случаев степень засоления почв, на основании которой судят о солеустойчивости растений, определяется по результатам анализа водных вытяжек и выражается в процентах по отношению к сухому веществу. Только такие данные приводятся в цитированной монографии Б. П. Строгонова в классификации засоленных почв по степени и характеру засоления, принятой специальной Конференцией по физиологии устойчивости растений (Ковда, Егоров, Муратова, Строгонов, 1960), в монографии А. А. Шахова «Солеустойчивость растений» (1956) и в ряде других работ.

Вместе с тем совершенно очевидно, что при одном и том же содержании солей в почвах и различной их влажности концентрация почвенного раствора, которая одна только и может характеризовать среду корнеобитания растений, будет совершенно различной.

В искусственных условиях солеустойчивость растений, физиологическое значение концентрации и состава питательного раствора обычно оценивались на основании опытов, проводившихся на искусственных растворах солей и в песчаных культурах.

Такое исследование поступления воды, а также питательных веществ в растение при высоком осмотическом давлении раствора было проведено в вегетационных сосудах Д. В. Федоровским (1953)*. Однако возможности и значение опытов, проводимых в вегетационных сосудах, весьма ограничены по тем же причинам, какие были установлены для опытов по исследованию засухоустойчивости растений (Максимов, 1944, стр. 36). Особенно это относится к засоленным почвам, так как трудно воспроизвести в искусственных условиях режим солей при орошении. Практически исключается возможность исследования таким способом древесной растительности.

В связи с этим гораздо более общее значение может иметь получение данных по солеустойчивости растений в естественной обстановке при различной степени засоления почв, характеризуемой составом почвенных растворов.

Мы уже упоминали, что еще до того, как было начато в широких масштабах исследование почвенных растворов, делались попытки оценить их концентрацию на основании результатов анализа водных вытяжек и определения величины естественной влажности почв. Такой метод расчета концентрации почвенного раствора применен В. А. Ковда и Л. Я. Мамаевой (1939) именно для определения предела токсичности солей в почвах Пахта-Арала (Голодная степь) для люцерны и хлопчатника**. Однако, как только появилась возможность исследования почвенных растворов, в работах, выполнявшихся под руководством В. А. Ковды, солеустойчивость стала оцениваться большей частью на основании исследования почвенных растворов. Систематические многолетние исследования токсических концентраций почвенных растворов в отношении хлопчатника были выполнены П. И. Шаврыгиным (1961) для засоленных почв Ферганы, Голодной степи и Чарджоуского оазиса. Установлено, что всходы хлопчатника не погибают, если концентрация почвенных растворов не превышает 6—7 г/л. Нормальное развитие растений в последующем требует, чтобы общая концентрация солей в почвенном растворе в корнеобитаемом слое при сульфатном засолении не превышала 15—17 г/л и при хлоридном — 12—14 г/л.

* В некоторых из этих опытов средой служила почва, и уже исследовался почвенный раствор в отобранных из вегетационных сосудов пробах.

** Этот способ расчета сравнительно недавно был применен Н. И. Базилиевич (1952) при установлении классификации типов засоления почв Барабинской низменности в связи с солеустойчивостью растений.

Некоторые данные для хлопчатника приводятся также А. А. Кизиловой (1955).

В последнее время исследование зависимости всхожести семян и урожайности хлопчатника от концентрации почвенного раствора проведено И. Жиенмуратовым (1967, 1968).

П. И. Шаврыгиным (1963) определены предельные концентрации почвенных растворов в почвах Барабинской низменности по отношению к различным травмам. Они варьировали от 8 до 51 г/л. Определение концентрации почвенных растворов применено также А. Р. Голяковым и А. Р. Вернером (1956) при оценке токсичности солей на осваиваемых болотных почвах Барабы. Для посевов овса и пшеницы нормальное развитие растений наблюдалось в случае хлоридно-сульфатного засоления при концентрации почвенного раствора менее 6 г/л.

Солевыносливость различных сельскохозяйственных, в том числе огородных, культур оценивалась по концентрации почвенных растворов В. Е. Кабаевым (1953). Агабабян (1954) применил результаты изучения почвенных растворов в связи с исследованием содоустойчивости растений.

Полученные до сих пор данные относительно зависимости роста растений от состава и концентрации почвенных растворов еще далеко не достаточны для установления норм, могущих иметь общее значение, не говоря уже о том, что солеустойчивость различных растений неодинакова, примененные методы оценки концентрации почвенных растворов недостаточны. Выражение концентрации почвенных растворов в граммах на литр при различном характере засоления не дает сопоставимых данных в отношении суммарной грамм-ионной концентрации. Кроме того, совершенно недостаточно данных для оценки значения различий в качественном составе растворов, специфического (токсического) влияния различных ионов, а также соотношений между ними. Решение этих вопросов является в значительной степени задачей будущего как для почвоведов, так и для физиологов растений*.

Что же касается более простой задачи — получения сравнимых данных для установления значения суммарной концентрации почвенных растворов, — то здесь наиболее, по-видимому, правильный методический подход заключается в установлении величины осмотического давления почвенного раствора, соответствующего началу угнетения растений.

Такого рода исследование с применением метода отжимания почвенных растворов было недавно выполнено И. Н. Антиповым-Каратаевым, В. Н. Филипповой и М. И. Полосиной (1964). Помимо определения основных компонентов в почвенном растворе, измерялась также величина осмотического давления по методу Барджера (Barger, 1904).

Исследована солеустойчивость древесных культур растений, произрастающих на сильно засоленных солонцовых почвах Прикаспийской низменности в условиях орошения. Почвенные растворы выделялись из образцов почв, отобранных вокруг деревьев одного возраста, но разного уровня развития. Параллельно определялось осмотическое давление клеточного сока, выжатого из листьев растений. Гибель данного вида растения происходит при величине осмотического давления почвенного раствора порядка 3,5 — 7,5 атм.

Аналогичные соотношения были получены и для ряда других растений, причем было найдено, что солеустойчивость, установленная по составу почвенных растворов, существенно различна для разных культур древесных растений. Наиболее устойчивыми оказались ива белая и тамариск.

* Постановке задачи в этом аспекте — установлению физиологической роли разнокатионного засоления почв посвящена последняя монография Б. П. Строгонова (1962).

Что касается соотношения между осмотическим давлением почвенных растворов и клеточного сока соответствующих растений, то строгого параллелизма между этими величинами не наблюдается. Авторы в заключение приходят к выводу, что, кроме осмотического давления, значительную роль играет токсическое действие солей, о чем свидетельствует увеличение содержания хлора в листьях угнетенных растений.

Исследование почвенных растворов засоленных почв в аридной зоне наиболее перспективно в практическом отношении, особенно ввиду значительного развития земледелия с применением орошения.

Изучение почвенных растворов в других почвенно-климатических зонах не всегда бывает связано со столь острыми практическими задачами. Однако оно и здесь может служить для обоснования и изучения эффективности мероприятий, связанных с сельскохозяйственным производством. Таковыми являются, в частности, мелиоративные мероприятия по осушению болот, в связи с которыми проводились некоторые из упомянутых выше работ в Барабинской низменности. Вместе с тем исследование почвенных растворов во всех случаях дает ценный материал для познания генезиса почв различных типов.

Интересные результаты дало проведенное нами исследование почвенных растворов так называемых железистых солончаков*. Этот тип засоления довольно распространен в таежной зоне и бывает приурочен к торфяным болотам.

Нами изучались почвенные растворы железистого солончака, расположенного на склоне древней озерной котловины вблизи оз. Пунус-Ярви на Карельском перешейке.

Почвенные растворы этих солончаков характеризуются очень низкими значениями величин pH, весьма высокими концентрациями закисного железа, алюминия и сульфатных ионов. Для выделения растворов из этих почв понадобилось применить специальную методику, обеспечивающую предохранение выделенных растворов от окисления. Растворы отжимались из свежееотобранных образцов почв и собирались в токе водорода в пробирки с оттянутыми горлышками, которые тут же запаивались. Измерение pH производилось со стеклянным электродом также в пробах раствора, отжатых с предохранением от окисления.

Некоторые данные, характеризующие особенности состава этих растворов по одному из разрезов для двух сроков наблюдения — в начале лета и осенью, приведены в табл. 24.

Для осеннего срока наблюдения характерен резкий сдвиг в сторону окисления, особенно сказавшийся на состоянии почвенных растворов в верхних горизонтах, где наблюдается также значительное подкисление раствора. Однако эффект от окисления и гидролиза в отношении подкисления раствора должен бы быть еще большим. Вероятно, продукты гидролиза удаляются из почвы в результате довольно активного в данных условиях движения грунтовых вод, на что указывает также понижение концентрации сульфатных ионов.

Исследование почвенных растворов торфяно-болотных почв в Белоруссии в связи с их осушением и освоением проводилось И. С. Лупинович и Н. И. Куриленко (1958). Охарактеризованы почвенные растворы в различных типах торфяно-болотных почв, изменения растворов при заболачивании почв, динамика минеральных и органических компонентов почвенного раствора. Исследовалось содержание и динамика железа в почвенных растворах, а также соединений азота и фосфора.

* В этой работе принимала участие К. В. Веригина, опубликовавшая результаты наших исследований (1950).

Обширные многолетние исследования почвенных растворов лесных подзолистых почв южной части лесной зоны (в Московской области) проводились И. Н. Скрынниковой (1948, 1958, 1959, 1964). Для выделения растворов ею был применен комбинированный метод: отжимание растворов с последующим дополнительным замещением раствора спиртом под давлением.

Таблица 24

Данные анализа почвенного раствора железисто-сульфатного солончака

Дата	Глубина, см	pH	мг/л					Влажность, %
			Fe ^{II}	Fe ^{III}	Mn ^{II}	Al	SO ₄ ^{''}	
25 VI 1947 г.	0 — 10	3,95	2760	Нет	132	117	5580	38,3
	20 — 30	2,97	1010	"	10,9	75	2140	57,1
	50 — 60	2,74	465	"	13,8	236	2068	77,6
	90 — 100	2,98	504	"	66,0	905	7360	13,7
30 VIII 1947 г.	0 — 10	2,54	16,1	28,1	25,2	63	542	40,0
	20 — 30	2,88	24,9	41,0	5,0	98	740	42,8
	50 — 60	3,00	32,5	73,6	1,6	115	772	73,0
	90 — 100	4,92	97,6	35,0	3,6	256	607	14,8

В работах И. Н. Скрынниковой особое внимание обращалось на динамику состава почвенных растворов и связанных с нею элементов водного режима почв. При этом наиболее подробно изучалось щелочно-кислотное состояние органических веществ в почвенных растворах. С этой целью было широко применено потенциометрическое титрование почвенных растворов (прямое и обратное), которое дало наглядную характеристику буферных свойств этих почвенных растворов*. Эти исследования позволили И. Н. Скрынниковой значительно уточнить представления об особенностях современного процесса подзолообразования, в частности, иллюстрировать фактическими данными роль высокой динамичности почвенного гумуса в этом процессе.

В последнее время Ю. А. Славным (1961, 1969) исследовались почвенные растворы лесных почв (подбелов) Амуро-Зейского междуречья. Установлено принципиальное отличие их химического состава от состава почвенных растворов подзолистых почв Европейской части СССР. Роль кислотности (щелочности) почвенных растворов, обусловленной нелетучими слабыми органическими кислотами и их солями, здесь оказалась незначительной.

И. Н. Скрынникова (1956, 1961) применила данные исследований почвенных растворов также при изучении почвенных процессов в окультуренных торфяных почвах (на примере почв долины р. Яхромы). Наряду с динамикой химического состава почвенных растворов исследовались воздушный режим и окислительно-восстановительные условия в почвах.

Изучение почвенных растворов использовано К. В. Веригиной (1958) для сравнительной характеристики дерново-подзолистых почв Калининградской области под еловым лесом и пашней. Почвенные растворы окультуренной и лесной почв существенно отличаются по составу. В почвенных

* Методика П. А. Крюкова и Н. Е. Шульдц (1955), на которую ссылается в этой работе И. Н. Скрынникова, предусматривала другую обработку данных для различения щелочности от летучих и нелетучих кислот.

растворах лесных почв органическое вещество значительно преобладает над минеральным, они имеют кислую реакцию и содержат закисное железо. В окультуренных почвах растворы содержат значительно меньше органического вещества — они имеют нейтральную реакцию и не содержат железа.

Своеобразными объектами, изучавшимися в нашей лаборатории Н. О. Авакяном (1953), явились обнаженные почво-грунты бассейна оз. Севан. В данном случае почвенные растворы следует рассматривать как продукты метаморфизации недавних иловых растворов или растворов частично высохших бывших прибрежных болотных почв. При исследовании этих растворов выполнены методические работы, в частности, по определению активностей ионов натрия и хлора непосредственно в грунтах. Неожиданные результаты дало для некоторых из этих объектов сравнение результатов анализа почвенных растворов и водных вытяжек. Хорошо известно, что, как правило, водные вытяжки вследствие дополнительного растворяющего действия дают большее содержание солей в расчете на 100 г почвы, чем почвенные растворы. Здесь же — для сапропелитового обнаженного грунта Севанской бухты — было найдено обратное соотношение. Причина этого заключается в том, что данные грунты очень богаты органическим материалом и пропитывающий его раствор не успевает переходить в водную вытяжку, но легко может быть отжат как таковой.

Обнаружена сильная кислотность и высокие концентрации железа и алюминия в погребенном песчаном горизонте бывшей болотной почвы. При этом отмечена высокая динамичность окислительно-восстановительного состояния этих грунтов: быстрое подкисление и резкое возрастание концентрации железа в почвенном растворе в результате действия кислорода воздуха.

Приведенные примеры иллюстрируют значение и разносторонние, но далеко не полностью использованные возможности исследования почвенных растворов для решения задач генетического, мелиоративного и агрономического почвоведения.

ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

Долгое время исследование иловых растворов ограничивалось задачами, связанными с использованием озерных грунтов в качестве лечебных грязей или с проблемами метаморфизации солей в соляных озерах, или же с лимнологическими проблемами преимущественно гидробиологического характера. Благодаря тому, что объектами исследований были обычно неглубокие водоемы и изучались в них преимущественно поверхностные слои осадков, имеющие высокую влажность, получение образцов илов и выделение из них растворов не представляло больших технических трудностей и осуществлялось самыми скромными средствами.

Однако постепенно илы и иловые растворы стали привлекать внимание геологов, океанологов и представителей новой дисциплины, возникшей на стыке этих двух наук, — морской геологии. Это явилось следствием того, что морские грунты стали рассматриваться как первоначальная форма образования осадочных горных пород, и их изучение явилось сравнительно-литологическим методом реконструкции древних процессов осадкообразования. Можно считать, что начало этим исследованиям положено работами А. Д. Архангельского (1927) и Н. М. Страхова (Архангельский, Страхов, 1938) в Черном море. При этих работах уже стали доступными довольно большие колонки морских грунтов благодаря тому, что одновременно совершенствовалась конструкция грунтовых буров (трубок). Исследование содержащихся в этих грунтах растворов не производилось, и оно, конеч-

но, не было тогда методически подготовлено, но из других работ А. Д. Архангельского следует, что он был близок к такой идее, поскольку ставил более сложный, родственный вопрос об исследовании горных растворов (Архангельский, Залманзон, 1931). Мы считаем необходимым отметить, что уже при первом исследовании колонок морских грунтов А. Д. Архангельский придал большое значение обнаруженной им вертикальной слоистости грунтов. Одновременно этот же вопрос изучался и подробно разрабатывался методически Б. В. Перфильевым (1927) на озерных грунтах. Им был сконструирован специальный бур — стратометр и разработана техника исследования слоистости грунтов с помощью специального прибора — пелотома. При этом ставилась задача изучения состава иловых растворов по микрозонам. Частично эта задача была решена А. Д. Пельшем (1939), разработавшим оригинальную и тонкую микрометодику измерения электропроводности растворов по этим микрозонам. Выделение растворов производилось с помощью миниатюрного пресс-фильтра, представлявшего собой стеклянную трубочку с поршеньком и выходным отверстием, закрывавшимся кружочками из фильтровальной бумаги. Благодаря применению специальной микроячейки для измерения электропроводности достаточно было объема раствора около 0,01 мл. К сожалению, в современных исследованиях иловых растворов их микростратификация не исследуется, хотя технические возможности для этого значительно возросли.*

Начало систематическому изучению морских иловых растворов было положено С. В. Бруевичем (Бруевич, Виноградова, 1940, 1947; Бруевич, 1946) на Каспийском море. В этих первых работах исследовались только поверхностные слои грунтов, обычно добывавшиеся с помощью дночерпателя. Растворы из этих грунтов выделялись простыми методами: отсасыванием на воронке или центрифугированием (Бруевич, 1944). Изучение донных осадков на большие глубины требовало усовершенствования как методов получения колонок грунта, так и методов выделения растворов из более плотных грунтов.

Дальнейшее развитие исследований морских, а затем и океанических иловых растворов осуществлялось С. В. Бруевичем и под его руководством на базе организованных в Советском Союзе крупных океанологических экспедиций и прежде всего в связи с начавшимися в 1949 г. плаваниями экспедиционного судна Института океанологии АН СССР «Витязь». При техническом оснащении этого судна особое внимание уделялось оборудованию для получения длинных колонок грунтов. К этому времени уже имелся опыт зарубежных океанологов, в частности шведских, накопленный за время войны по конструированию трубок для взятия многометровых проб. Эта проблема была решена в Институте океанологии благодаря применению поршневых и гидростатических трубок, принцип которых разработан шведскими океанографами (Kullenberg, Fromm, 1944; Кулленберг, 1951, и др.).

С помощью грунтовых поршневых** и гидростатических трубок, усовершенствованных Н. Н. Сысоевым и Е. И. Кудиновым (Сысоев, 1951), в экспедициях на судне «Витязь» получались колонки плотных грунтов в открытом океане до 12 м и мягких в краевых морях — до 34,5 м.

* Для аналогичных целей может быть использована методика, предложенная недавно Манхеймом (Manheim, 1968): отжимание раствора с помощью медицинского шприца с определением суммарной концентрации рефрактометрическим методом.

** Следует напомнить о ранних отечественных конструкциях поршневых буров Б. В. Перфильева (1927) и Г. Д. Афанасьева (1933). Их приоритет обычно упускается в соответствующих обзорах (Тареева, Тихомирова, 1962).

Океанологические экспедиции на судах «Витязь», «Вавилов» и «Михаил Ломоносов» по исследованию морского дна в Тихом океане и дальневосточных морях, в Атлантическом океане, в Черном и Азовском морях дали богатейший материал для изучения морских и океанических иловых растворов.

Кроме того, исследования иловых растворов также в довольно широком масштабе проводились Лабораторией гидрогеологических проблем им. Ф. П. Саваренского в Черном море на судне «Академик Зернов» (Татеева, Тихомирова, 1962), в Каспийском море, а также на образцах осадков северных морей, собранных различными институтами.

Поскольку влажность грунтов в нижних частях колонок, длина которых часто превышала 10 м, была невелика (до 20% и менее), при всех этих исследованиях для выделения растворов применялось отпрессовывание иловых растворов с помощью приборов нашей конструкции *

Пожалуй, наиболее интересные в принципиальном отношении результаты исследования иловых растворов получил С. В. Бруевич (1952) уже в первом плавании на «Витязе» в Черном море в 1949 г. Он обнаружил, что концентрация растворов, отжатых из проб грунта, взятых по вертикали колонки, значительно уменьшается с глубиной: хлорность изменяется от 12,2—12,4% в придонном слое до 4% в нижней части колонки. Для объяснения этого явления С. В. Бруевич высказал предположение, что иловые растворы пониженной солености являются «захороненными» водами опресненного новоэвксинского бассейна. Справедливость этого предположения подтверждается геологическими (палеонтологическими) данными по истории Черноморского бассейна, свидетельствующими о сильном опреснении Черного моря в новоэвксинскую фазу его развития (Архангельский, Страхов, 1938). С. В. Бруевич обратил при этом внимание на то, что в других морях, соприкасающихся с океаном, никаких следов подобного опреснения не было в то время найдено. Почти одновременно Кулленберг (Kullenberg, 1952, 1954) обнаружил изменения солености иловых растворов в Средиземном и Балтийском морях, имевшие более сложный характер** и связанные со слоистостью осадков, которые он также отнес за счет изменения солености морских бассейнов. Позже С. В. Бруевич и О. В. Шишкина (1959)*** продолжили исследование растворов в грунтах Черного моря и на более широком материале подтвердили факт опреснения «захороненных» вод, хотя и не было найдено столь низких величин хлорности, как в 1949 г. При этом было обнаружено, что хлорность возрастает снизу вверх линейно или почти линейно, что указывает, по мнению авторов, на равномерное осолонение Черного моря. Такой же характер осолонения вытекает и из палеонтологических данных. Постепенное осолонение авторы связывают с повышением уровня мирового океана и опусканием суши в районе Черного моря; оба эти процесса усиливают водообмен со Средиземным морем. Наблюдаемый характер распределения солености указывает, помимо всего прочего, на отсутствие диффузионного выравнивания концентрации илового раствора.

Все эти наблюдения имеют важное геологическое значение и тесно связаны с теми проблемами реконструкции солености древних бассейнов осадконакопления, которых мы касались в предыдущей главе.

Вместе с тем мы хотели бы сопоставить эти данные и сделанные из них выводы с представлениями о физико-химических явлениях, происходящих при уплотнении грунтов.

* Методика отпрессовывания подробно описывается со ссылками на нашу работу О. В. Шишкиной (1956) и Н. В. Татеевой и М. М. Тихомировой (1962).

** Кулленберг не выделял иловые растворы, а вычислял концентрацию ионов хлора в них из общего содержания хлоридов и влажности грунтов. Недостаточная в некоторых случаях ясность полученной им картины, по-видимому, объясняется дефектами методики.

*** См. также: О. В. Шишкина (1959).

Вопрос заключается в том, не может ли наблюдаемая в морских грунтах данного типа вертикальная неоднородность растворов быть обусловлена теми же коллоидно-химическими причинами, которыми мы объяснили некоторые случаи стратификации горных растворов. В частности, не объясняется ли понижение концентрации хлоридов в грунтовых растворах с глубиной возрастанием степени уплотнения осадков в связи с тем, что, как мы видели, при отжимании растворов из глин концентрация остающегося раствора может уменьшиться. Кроме того, не объясняется ли различие концентраций грунтовых растворов существенной разницей в коллоидно-химических свойствах соответствующих слоев грунтов подобно тому, как это отмечается в горных породах, где минимальные концентрации растворов приурочены к глинистым породам, а максимальные — к песчаным.

Действительно, в некоторых из исследованных колонок влажность грунтов значительно меняется с глубиной параллельно с уменьшением концентрации грунтового раствора. Так, для колонки № 12 из второй серии наблюдений в Черном море (Шишкина, 1957, стр. 35) в поверхностном слое грунта влажность составляет 74,5%, а на глубине 753—780 см — 29%. Одновременно концентрация грунтового раствора уменьшается вдвое. Что же касается коллоидно-химических свойств этих грунтов, то, судя по содержанию пелитовой фракции, они различаются незначительно.

Прямой ответ на поставленный вопрос могло бы дать экспериментальное исследование для данных грунтов состава последовательно отжимаемых фракций раствора. Однако результаты, полученные для других морских грунтов, достаточно убедительно говорят о том, что в пределах давлений, эквивалентных данному интервалу влажностей, трудно ожидать изменений концентраций раствора за счет самого процесса уплотнения. Опыты, проведенные О. В. Шишкиной (1956), показывают, что при отжимании растворов из грунтов Берингова и Охотского морей при давлении до 1080 кг/см^2 (в одном случае — до 3100 кг/см^2) состав последовательных фракций не меняется. При этих давлениях остаточная влажность составляет менее 20%.

Нами также исследовался состав растворов, отжатых по фракциям из поверхностного слоя ила, взятого в Охотском море. Результаты, приведенные в главе III (см. рис. 30), показали очень своеобразный ход изменения состава в том отношении, что в последних фракциях, при полном постоянстве общей концентрации раствора (выраженной в $\text{мг} \cdot \text{экв/л}$), соотношение ионов изменяется. Но существенное изменение происходит при давлениях выше 1250 кг/см^2 , и оно приводит не к уменьшению концентрации ионов хлора, а к ее увеличению.

Во всяком случае, поскольку растворы в грунтах Черного моря находились в таком состоянии, что они могли быть отжаты при давлении менее 400 кг/см^2 , маловероятно, чтобы их состав мог изменяться как при их отпрессовывании для лабораторного исследования, так и в естественном процессе уплотнения грунтов.

В связи с этим же вопросом нам хотелось бы обратить внимание на некоторое противоречие между только что изложенной точкой зрения относительно отсутствия в этом случае проявления коллоидно-химического фактора и данными для осадков того же Черного моря, полученными А. А. Железновой (1958). В этой работе содержатся замечания, что «рН грунтовых растворов, полученных при отжиме, было на 0,41—0,60 рН выше, чем рН грунта, взятого для отжима», и, вместе с тем, что «рН выделенного раствора практически не меняется от давления». Эти данные нам кажутся противоречивыми и необъяснимыми. Противоречие мы видим в том, что, если бы величины рН грунта и раствора отличались между собой, то и величины рН последовательно отжимаемых фракций не были бы одинаковы.

Кроме того, рассматривая вопрос о так называемом суспензионном эффекте, следует иметь в виду, что судить о его наличии по величинам рН трудно, так как активность водородных ионов часто бывает нестабильной величиной. В этом отношении предпочтительно исходить из измерений величин рNa с помощью стеклянных электродов с натриевой функцией. Такие измерения дают гораздо более воспроизводимые и точные результаты, и они, в частности, показывают, что истинный суспензионный эффект наблюдается в ограниченных условиях — для высокогидрофильных гелей и при относительно низкой концентрации электролитов. Нами было также, в частности, показано, что для океанического грунта величины рNa, измеренные непосредственно в грунте и в выделенном из него растворе, совпадают в пределах точности измерений (до 0,01 единицы рNa). При отсутствии же суспензионного эффекта нельзя ожидать изменений концентрации раствора при отжимании. Если бы он проявлялся, то изменение концентрации грунтового раствора с глубиной можно было бы объяснить явлением, аналогичным суспензионному эффекту.

Из всего этого следует, что вывод С. В. Бруевича относительно палеогидрологического значения и характера вертикального изменения солёности грунтов Черного моря является правильным. В подтверждение этой точки зрения следует еще указать, что в океанических грунтах, а также в грунтах открытых морей — там, где состав придонной воды не подвергается существенным изменениям в течение длительных геологических периодов, изменения концентрации ионов хлора по вертикали весьма незначительны. Это с полной очевидностью следует, в частности, из работ С. В. Бруевича (1956; Бруевич, Зайцева, 1958), с высокой точностью исследовавшего хлорность иловых растворов Охотского и Баренцева морей.

Не имея возможности подробно рассматривать все работы по изучению морских и океанических иловых растворов, дадим дополнительно краткую характеристику объема и направления проведенных исследований.

Исследованию иловых растворов Черного моря, кроме рассмотренных выше работ, посвящены также работы О. В. Шишкиной, дополняющие и детализирующие результаты прежних исследований. В них рассматриваются главным образом вопросы метаморфизации химического состава иловых вод (Шишкина, 1957, 1959а, б, 1962). Иловые растворы северо-западной части Черного моря и его лиманов исследовались Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1957, 1962). Органическое вещество в жидкой фазе осадков Черного и Азовского морей изучалось Н. Д. Стариковой (1959, 1960), щёлочность и биогенные элементы — Е. Д. Зайцевой (1959), содержание железа — В. В. Макиевской (1960).

Грунтовые растворы Охотского моря — их солёность и распределение в них биогенных элементов — исследовали С. В. Бруевич (1956а, 1957), Берингова моря — Е. Д. Зайцева (1954), С. В. Бруевич (1958), С. В. Бруевич и Е. Д. Зайцева (1958), Средиземного и Мраморного морей — Е. М. Емельянов и В. Д. Чумаков (1962).

Иловые растворы Тихого океана и дальневосточных морей изучались О. В. Шишкиной (1957, 1958, 1959в, 1963). Ее работы обобщены в диссертации (1968), посвященной широкому кругу вопросов геохимии морских и океанических иловых растворов.

Некоторые общие проблемы генезиса иловых растворов, их диагенеза и участия в формировании подземных вод рассматривались также Н. В. Тагеевой (1960, 1963) и Н. В. Тагеевой и М. М. Тихомировой (1958, 1962б).

Отжимание иловых растворов применялось также в качестве вспомогательной процедуры в анализе илов для удаления основной части растворенных электролитов при определении состава поглощенных оснований (Хачванкян, 1948; Зайцева, 1958, 1960).

Новые и весьма широкие возможности в исследовании морских и океанических грунтовых растворов открылись в последние годы благодаря разработке техники глубоководного бурения. Первые опыты по бурению скважин на дне океана были успешно проведены по проекту «Мохол» в районе о. Гуадалупе с бурового судна «КАСС» (Riedel et al., 1961; Кроми, 1967). На глубине океана 3531 м была пройдена осадочная толща мощностью 175 м (вплоть до базальтового ложа), сложенная здесь мягкими глинистыми породами, медленно отлагавшимися на плоском участке дна. В комплекс проведенных геохимических исследований осадков (Rittenberg, Emery et al., 1963) вошел анализ растворов, выделенных из кернов. Оказалось, что состав растворов во всей толще осадков в общем мало отличается от состава придонной воды, незначительно и нерегулярно изменяясь с глубиной.

Основной целью проекта «Мохол» являлось достижение и исследование пород верхней мантии. Продолжение работ в этом направлении требовало больших дополнительных затрат, и по финансовым соображениям они были прекращены.

Однако бурение в прибрежных районах, а затем и в открытом океане было продолжено по программе Объединения океанографических институтов для глубоководного бурения (JOIDES, 1965; Удинцев, 1969). Эти работы сейчас проводятся в быстром темпе, но по наиболее интересным скважинам, пробуренным с судна «Гломар Челленджер» на глубинах до 5815 м с максимальным проникновением в осадочную толщу на глубину 836 м, полные данные еще не опубликованы. Но исследования растворов, отжатых из кернов, проводились уже на первом этапе выполнения программы JOIDES — при бурении скважин в пределах Атлантического континентального склона юга США с судна «Колдрилл» (Manheim, 1966a, 1967; Manheim, Norg, 1968). При этом на расстоянии 120 км от берега Флориды в осадках были обнаружены пресные и солоноватые растворы, свидетельствующие о подводной разгрузке в донных отложениях вод с континента.

Исследование растворов в осадках проводилось также Манхеймом и Бишоффом (Manheim, Bischoff, 1968) на материале скважин, пробуренных компанией Шелл Ойл с судна «Эврика» в северной части Мексиканского залива. Здесь обнаруженные диапировые структуры и образцы из скважин, пробуренных вблизи них, показали систематическое возрастание солености растворов с глубиной, обусловленное диффузией соли из подстилающих солевых куполов. Вдали от диапировых структур изменения в составе растворов с глубиной незначительны.

Новые данные по составу растворов, пропитывающих глубоководные осадки, которые, можно надеяться, будут в скором времени получены, вероятно, выявят еще большее их разнообразие и смогут способствовать выяснению истории океана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования горных, почвенных и иловых растворов получили за последние годы значительное развитие. Этому способствовала разработка комплекса методов и приборов, обеспечивающих возможность изучения растворов, заключенных в осадочных горных породах, почвах и илах, большей частью при их естественной влажности. Решение методических вопросов было подкреплено исследованием основных физико-химических явлений, связанных с выделением растворов и обусловленных особенностями их естественного состояния.

Было признано важным как общее, так и во многом специфическое значение этих растворов, представляющих одну из основных форм нахождения природных вод.

Горные растворы изучались с позиций как геохимии и гидрохимии, так и гидрогеологии, инженерной геологии и литологии. Исследование почвенных растворов проводилось при решении вопросов генезиса и мелиорации почв, преимущественно засоленных и заболоченных. Иловые растворы изучались главным образом в связи с проблемами океанологии и морской геологии. Приведенные материалы характеризуют эти различные направления и объем выполненных исследований.

Однако хотя число публикаций по этим вопросам значительно и работы ведутся во многих учреждениях, нельзя считать, что развитие данного направления исследований происходит во всех отношениях нормально.

Естественным препятствием более широкому распространению методов исследования почвенных, иловых и горных растворов является необходимость применения некоторого нестандартного оборудования, а также комплекса специальных, хотя и не представляющих большой сложности аналитических методов. Однако, по-видимому, значительную роль играет недооценка подобных исследований.

Это относится прежде всего к состоянию исследования горных растворов и связано с общим уровнем использования и обработки материалов, получаемых при бурении скважин.

Современное положение в этом отношении не многим отличается от описанного В. И. Вернадским (1932) в статье, посвященной пластовым водам: « В план государственной работы у нас не введена забота о сохранении, использовании и правильном учете — в целях познания подземных вод — получающихся при бурении научно важных материалов. » (*Разрядка В. И. Вернадского*).

Отбор кернов с соблюдением предосторожностей, обеспечивающих их консервацию, производится относительно очень редко и преимущественно не при бурении скважин, имеющих общее геологическое или разведочное назначение, а при инженерно-геологических изысканиях. При обычных условиях отбора и сохранения кернового материала не только совершенно исключается возможность изучения горных растворов, но становится невозможным также определение влажности пород и их минералого-петрографического состава, отвечающих естественному состоянию. Особенно значительные изменения претерпевают породы, легко подвергающиеся окислению кислородом воздуха. Вместе с тем даже техника изоляции кернов остается недостаточно разработанной, и в основных руководствах по методам исследования осадочных горных пород методика отбора кернов с естественным содержанием влаги не рассматривается.

Исследования горных растворов производятся разрозненно, не планируются и не координируются. До сих пор не осуществлена рекомендация Н. Н. Славянова (1956) проводить обязательное исследование горных растворов при бурении всех структурных скважин.

Цели, для которых до сих пор исследовались горные растворы, были в общем ограничены. Они заключались главным образом в выяснении некоторых конкретных вопросов генезиса подземных вод. Изучение горных растворов как одной из важнейших составных частей горных пород еще не вошло в комплекс геологических исследований. Оно не было использовано для целей стратиграфии осадочных пород, а возможности применения его для реконструкции солености древних бассейнов осадконакопления еще только намечаются. Не применялось исследование горных растворов и при изучении генезиса, и при разведке месторождений полезных ископаемых, хотя состав горных растворов мог бы служить в некоторых случаях поисковым признаком и вместе с тем характеризовать среду вторичного минералообразования в осадочных породах. То, что до сих пор сделано в изучении гор-

ных растворов нефтяных месторождений, может рассматриваться только как первый поиск, открывающий возможности выяснения генезиса вод нефтяных месторождений и условий миграции воды и нефти.

Одна из важнейших задач—обеспечение исследований горных растворов при бурении сверхглубоких скважин в пределах осадочной толщи. Поскольку планы такого бурения близки к реальному осуществлению, уже сейчас необходимы подготовительные работы. В связи с этим изучение природных горных растворов должно дополняться лабораторными экспериментальными исследованиями состояния растворов электролитов и их равновесия с твердой фазой в условиях повышенных температур и давлений, соответствующих параметрам, которые будут достигнуты в сверхглубоких скважинах. Некоторые такие исследования, относящиеся главным образом к изучению щелочно-кислотного состояния растворов электролитов, проводятся нами в настоящее время.

Изучение почвенных растворов должно быть связано с наиболее важными практическими задачами развития сельского хозяйства, прежде всего с вопросами химизации и орошения.

Сейчас, когда научному обоснованию развития сельского хозяйства придается столь большое значение, уместно напомнить характеристику значения исследования почвенных растворов, данную основоположником физико-химического направления в почвоведении К. К. Гедройцем (1906, стр. 521): «Изучение почвенных растворов ввиду той первенствующей роли, которую они играют в почвообразовании и жизни растений, имеет громадное значение. Для того, чтобы подвинуться в разрешении многих как теоретических, так и чисто практических вопросов агрохимии в самом широком смысле этого слова, необходимо так или иначе подойти к разрешению вопроса о почвенном растворе; необходимо изучить состав раствора и изменяемость его во времени в зависимости от изменений внешних условий; без всякого преувеличения можно сказать, что от степени разрешения этого вопроса зависят дальнейшие успехи агрономии».

К сожалению, химическое направление в почвоведении, завоевавшее в свое время, благодаря трудам К. К. Гедройца, Д. Н. Прянишникова и их учеников — И. Н. Антипова-Каратаева, А. А. Роде и др., передовое место в мировой науке, было задержано в своем развитии. С этим связано и то, что изучение почвенных растворов проводилось в ограниченных масштабах и не во всех важных направлениях. В частности, оно почти не привлекалось для изучения состояния и доступности растениям питательных элементов в почвах, условий корневого питания растений, а также их солеустойчивости. Нельзя сейчас также считать обеспеченными исследования почвенных растворов, необходимые для планируемого широкого развития орошаемого земледелия.

Учитывая необходимость изучения почвенных растворов в их динамике, подобные исследования следует проводить преимущественно на опытных и почвенно-мелиоративных станциях и в агрохимических лабораториях, обеспечив их необходимым оборудованием.

Практические аспекты исследования почвенных растворов, например обоснование мелиоративных мероприятий при освоении и эксплуатации орошаемых территорий, требуют развития методических работ. В частности, необходима разработка новых полевых методов контроля концентрации почвенных растворов без их выделения, которые могли бы быть в дальнейшем использованы также и для автоматического контроля солевого режима в почвах при орошениях и промывках. Такие методы могут быть основаны на применении стеклянных, мембранных и других электродов со специфической катионной и анионной функциями.

Исследование иловых растворов — морских и океанических — включено в комплекс обычных исследований, проводимых в экспедициях Института океанологии АН СССР, и благодаря этому осуществляется достаточно планомерно.

Иловые растворы океанических грунтов, которым сейчас уделяется основное внимание, представляют, конечно, большой интерес, однако приходится принимать во внимание, что их история обособлена от истории вод суши и не в них следует искать, как это иногда делается, аналогов подземных вод. В этой связи желательно расширение исследований иловых растворов в более разнообразных по характеру водоемах, на примере которых могут быть изучены начальные этапы формирования горных растворов и подземных вод. Это относится, в частности, к изучению возможных современных аналогов нефтеносных фаций.

Поскольку некоторые задачи исследования иловых и горных растворов, например, относящиеся к проблеме реконструкции солености древних морей, являются общими, желательно тесное согласование подобных исследований. Для выяснения роли фактора уплотнения в диагенезе иловых растворов необходимы дополнительные данные по разнообразным грунтам и в широком интервале давлений относительно изменений состава растворов при отжимании. С их помощью можно было бы выяснить не только первичные стадии диагенеза осадков, но и последующие этапы формирования пород и заключенных в них вод.

Важное значение могло бы иметь детальное послойное исследование иловых растворов вплоть до микрозон в том плане, в каком оно было начато в свое время на Бородинской биологической станции под руководством Б. В. Перфильева.

ЛИТЕРАТУРА

- Авакян Н. О. Физико-химические исследования обнаженных почво-грунтов бассейна озера Севан. Автореф. канд. дисс. Ереван, 1953а.
- Авакян Н. О. О приложимости суспензионного эффекта в отношении ионов натрия для почвенных дисперсных систем. — Докл. АН АрмССР, 1953б, № 17, вып. 1, 29—32.
- Авакян Н. О. Сравнительное изучение состава почвенных растворов и водных вытяжек из обнаженных почво-грунтов района озера Севан. — Изв. АН АрмССР. Биология и с.-х. наука, 1954, № 7, вып. VII, 51—57.
- Агабабян В. Г. К вопросу изучения почвенных растворов засоленных почв в связи с содоустойчивостью озимых пшениц. — Изв. АН АрмССР, Биология и с.-х. наука, 1954, № 8.
- Адамс Л., Гибсон Р. Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
- Алиев А. Г., Алиева Г. А., Осика Д. Г. Сравнительная характеристика горных растворов и пластовых вод продуктивной толщи отложений Сухокумского района. — Сов. геол., 125—130, 1966а, № 5.
- Алиев А. Г., Алиева Г. А., Осика Д. Г. Характер распределения J, Br, NH₄ и V в горных растворах и пластовых водах нефтяных месторождений Северного Дагестана. Геохимия, 1966б, № 12, 1437—1502.
- Алиева Г. А. Геохимия горных растворов и пластовых вод мезозойских отложений Прикумской зоны Дагестана. Автореф. канд. дисс. Баку, 1966а.
- Алиева Г. А. К вопросу о химическом составе горных растворов мезозойских отложений нефтяных месторождений Сухокумского района. — Тр. Ин-та геологии, Даг. фил. АН СССР, 1966б, вып. 6.
- Антипов-Карагаев И. Н. Солонцы, их происхождение. Сб. «Мелиорация солонцов в СССР». Изд-во АН СССР, М., 1953, II — 75.
- Антипов-Карагаев И. Н., Филиппова В. Н., Полосина М. И. Почвенный раствор и растение. — Сб. «Физика, химия, биология и минералогия почв СССР». «Наука», 1964, 168—180.
- Арсланбекова З. А., Крюков П. А. Некоторые данные по составу горных растворов нефтяных месторождений Селли и Гаши. — Тр. Ин-та геологии Даг. фил. АН СССР, 1962, 3, вып. 2, 3—12.
- Арсланбекова З. А., Номикос Л. И., Крюков П. А. О возможности исследования растворов, пропитывающих осадочные горные породы с малой влажностью. — Тр. Ин-та геологии Даг. фил. АН СССР. Махачкала, 1962, 3, вып. 2.
- Арсланбекова З. А. Горные растворы районов нефтяных месторождений Селли и Гаши (Дагестан). Автореф. канд. дисс. Баку, 1964.
- Архангельский А. Д. Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных горных пород. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 5, 1927, № 3—4, 199—264.
- Архангельский А. Д., Залманзон Э. С. Сравнительное литологическое исследование по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1931, т. IX, 3—4.
- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1938.
- Афанасьев Г. Д. Бассейн озера Севан (Гокча). — СОПС; серия закавказская, 1933, 3, вып. 2.
- Бабинец А. Е. О составе поровых растворов из глинистых пород кайнозоя Причерноморской впадины. — Сб. «Материалы совещания по исследованию и использованию глин». Львов, 1957, 50—74.
- Бабинец А. Е. Исследование поровых растворов глинистых пород мезокайнозоя платформенных районов Украины. — Докл. АН УССР, 1958, № 11, 1246—1249.
- Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследования юго-западных районов Русской платформы). — Сб. «Доклады к собранию международной ассоциации гидрогеологов». Изд-во АН СССР, 1960, 144—150.

- Бабинец А. Е. Особенности распространения и условия формирования подземных вод в регионально-западной части Русской платформы. Автореф. дисс. Львов, 1961.
- Баладин П. П. Расчет процесса прессования сухих огнеупоров. — Огнеупоры, 1938, 3, 1081.
- Базилевич Н. И. К вопросу о классификации почв солончакского ряда. — Почвоведение, 1952, 193, № 3.
- Бейсова М. П., Крюков П. А. Кондуктометрическое титрование сульфатов в природных водах. — Гидрохимические материалы, 26, 1957, 190—206.
- Бейсова М. П., Крюков П. А., Маркович Г. М. Измерение электропроводности H -катионированной воды в применении к определению ее минерализации. — Гидрохимические материалы, 1959, 28, 199—201.
- Бейсова М. П. О кондуктометрическом определении минерализации природных вод с применением групповых коэффициентов. — Гидрохимические материалы, 1959, 28, 209—214.
- Белинская Ф. А., Матерова Е. А. Электродные свойства ионитовых мембран. — Вестн. ЛГУ, № 16, серия физики и химии, 1957, 85, вып. 3, № 16.
- Белюстин А. А., Писаревский А. М., Шульц М. М., Никольский Б. П. Стекланный электрод, чувствительный к изменению окислительного потенциала раствора. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 2, 404—406.
- Бокша С. С., Шаховский Г. П. Аппаратура сверхвысокого давления с одновременным получением высоких температур. — Приборы и техн. экспер., 1958, № 3, 86—89.
- Бонч-Осмоловская К. С., Спиро Н. С. Методика получения вытяжек из глинистых осадочных пород для изучения состава легкорастворимых солей и поглощенного комплекса катионов. — Тр. Ин-та геологии Арктики, 1956, 86, 133—160.
- Боннель, Вильдсон, Ноттедж. Поведение воды, удерживаемой в среде с тонкими порами. — Сб. «Водные свойства почвы». Л., Сельхозгиз, 1937.
- Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. ОНТИ, 1933.
- Бриджмен П. В. Современные исследования в области высоких давлений. — Усп. физ. наук, 1946, 29, вып. 3—4.
- Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, 1948.
- Бриджмен П. В. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. ИЛ, 1955.
- Брод И. О., Еременко Н. А. О миграции нефти и газа и классификации миграционных процессов. — Вестн. Московского ун-та, 1947, № 3, 49—63.
- Бруевич С. В. Окислительно-восстановительный потенциал и рН осадков Баренцева и Карского морей. — Докл. АН СССР, 1938, 19, № 8.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия. — Докл. АН СССР, 1940, 27, № 6.
- Бруевич С. В. Окислительно-восстановительные потенциалы и рН грунтов полярных морей. — Проблемы Арктики, 1943, № 3, 210—224.
- Бруевич С. В. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. Свердловск, Гидрометеиздат, 1944.
- Бруевич С. В. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря. — Докл. АН СССР, 1946, 54, 149—152.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. — Гидрохимические материалы, 1947, 13, 129—145.
- Бруевич С. В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря. — Докл. АН СССР, 1952, 84, № 3, 575—578.
- Бруевич С. В. К химии осадков Охотского моря. V. Химический состав грунтовых растворов. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956а, 17, 102—132.
- Бруевич С. В. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Охотского моря. — Докл. АН СССР, 1956б, 111, № 2, 391—394.
- Бруевич С. В. Соленость грунтовых растворов Охотского моря. — Докл. АН СССР, 1957, 113, № 2, 387—390.
- Бруевич С. В. Соленость грунтовых растворов Берингова моря. — Докл. АН СССР, 1958, 118, № 4, 767—770.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. К химии осадков Берингова моря. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1958, 26, 8—108.
- Бруевич С. В., Шишкина О. В. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время. — Докл. АН СССР, 1959, 127, № 3, 673—676.
- Брунс Б. Н., Костина Е. А. О получении силикателя из четыреххлористого кремния. — Ж. прикл. хим., 1935, 8, № 6, 1004—1014.
- Бунакова Г. В. Геохимия йода, брома и фтора в минеральных водах, породах и горных растворах района Кавказских минеральных вод. Автореф. канд. дисс. Пятигорск, 1964.

- Бунакова Г. В. Использование результатов определения иода и брома в горных растворах при решении некоторых вопросов формирования солевого состава вод. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 32—38.
- Бунеев А. Н. Химический состав девоиских вод под Москвой. — Курортология и физиотерапия, 1936, № 6.
- Бунеев А. Н. Морская вода в стратиферии и генезис минеральных вод. Автореф. докт. дисс. М., 1945.
- Бунеев А. Н., Крюков П. А., Ренгартен Е. В. Опыт выделения растворов из осадочных горных пород. — Докл. АН СССР, 1947, 57, № 7, 707—709.
- Бунеев А. Н. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956.
- Бутузов В. П., Шаховский Г. П., Гоникберг М. Г. Мультипликаторы для проведения исследований при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. — Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 11, 1955, 233—238.
- Ван-Тайл Ф. М., Паркер В. Г., Скитерс У. У. Миграция и аккумуляция нефти и природного газа. ИЛ, 1948.
- Васильев П. С., Гатовская Т. В., Рабинович А. И. Активность ионов в коллоидных растворах. «1. О суспензионном эффекте при ультрафильтрации положительных коллоидов». — Ж. физ. хим., 1936, 7, № 5, 674—696.
- Валашко М. Г. О роли морской воды в формировании химического состава природных вод осадочной толщи. — Геохимия, 1962, № 2, 99—103.
- Васосевич Н. Б. О терминологии, применяемой для обозначения стадий и этапов литогенеза. — В кн. «Геохимия и геохимия», вып. 1/7, Л., Гостоптехиздат, 1957.
- Вассоевич Н. Б. Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков. — Новости нефт. техн., серия геол., 1960, вып. 4.
- Вейлер С. Я., Ребиндер П. А. Исследования упругопластических свойств и тексотропии дисперсных систем. — Докл. АН СССР, 1945, 49, № 5, 354.
- Верещагин Л. Ф. Гидравлический компрессор сверхвысоких давлений. — Ж. техн. физ., 1946, 16, 669.
- Верещагин Л. Ф. Дополнение к книге П. В. Бриджмена «Новейшие работы в области высоких давлений». ИЛ, 1948.
- Верещагин Л. Ф., Семергач А. А., Исайков В. К., Рябинин Ю. Н. Малогабаритный лабораторный гидравлический пресс на 1 кт. — Приборы и техн. экспер., 1960, № 5, 93—105.
- Веригина К. В. К вопросу о процессах передвижения и накопления железа при почвообразовании. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1950, 34, 190—201.
- Веригина К. В. К характеристике почвообразования под лесом и лашней в Калининградской области. — Почвоведение, 1958, № 5, 22—31.
- Вернадский В. И. О капиллярной воде горных пород и минералов. — Докл. АН СССР, 1929, № 15, 369—373.
- Вернадский В. И. Пластовые воды биосферы и стратиферы. — Ж. «СОРЕНА», 1932, вып. 2, 52—57.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. История природных вод, ч. I, вып. 1, Л., ОНТИ, 1933.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. История природных вод, ч. I, вып. 2, Л., ОНТИ, 1934.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. II. История природных вод, ч. I, вып. 3, Л., ОНТИ, 1936.
- Вернадский В. И. История природных вод. Избр. соч., т. IV, кн. II, Изд-во АН СССР, 1960.
- Вернер А. Р., Голяков Н. М. Токсичность солей на осваиваемых болотных почвах Барабы. — Почвоведение, 1956, № 8, 101—104.
- Веселовский Н. В. О заготовлении грязевого раствора отжиманием и отсасыванием. — Гидрохимические материалы, 1947а, 13, 23—30.
- Веселовский Н. В. Воднорастворимая часть лечебной грязи по результатам анализа грязевого раствора и водной вытяжки. — Гидрохимические материалы, 1947б, 13, 31—62.
- Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. — Докл. АН СССР, 1944а, 44, № 2, 74—77.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. — Усп. хим., 1944б, XIII, вып. 1.
- Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения (о значении коэффициента пропорциональности). — Тр. лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, 1, 25—35.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Волохова А. А. Почвенные растворы низовий р. Сырдарьи. — Тр. Ин-та почвоведения АН КазССР, 1958, 8, 121—155.

- Волохова А. А. Почвенные растворы низовий р. Сырдары. Автореф. канд. дисс. Алма-Ата, 1959.
- Войцеховский Р. В., Вовненко А. М. Влияние дисперсной фазы на результаты измерений активности водородных ионов в солевых растворах. — Коллоид. ж., 1958, 20, № 6, 697—704.
- Гатовская Т. В., Васильев П. С. Активность ионов в коллоидных растворах. II. О суспензионном эффекте при ультрафильтрации и центрифугировании отрицательных коллоидов. — Ж. физ. хим., 1936, 7, № 5, 697.
- Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М.-Л., ОНТИ, 1935.
- Гедройц К. К. К вопросу об изменении концентрации почвенного раствора и содержания в почве легкорастворимых соединений в зависимости от внешних условий. — Ж. опытно-агрон., т. VII, кн. 5, 1906, 521—545.
- Гедройц К. К. Химический анализ почвы. М.-Л., Сельхозгиз, 1932.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв, изд. 4-е. М., Сельхозгиз, 1933.
- Герасимов А. П. Геологическое строение Минераловодского района, ч. I. Бештау — Железноводск — Сухой Карамык. — Тр. Центр. науч.-иссл. геол.-развед. ин-та, вып. 30, 1935.
- Герсегован Н. М. Основы динамики грунтовой массы. М.-Л., ОНТИ, 1937.
- Голяков И. М. К вопросу о соотношении между слоями твердой фазы почв, почвенного раствора и верховодки в осушенных болотных почвах Центральной Барабы. — Тр. Томского гос. ун-та, 140, 1957. 50—58.
- Горемыкин В. Э. Электрометрическое определение ионов натрия. — Сб. «Современные методы анализа природных вод». Изд-во АН СССР, 1962, 22—31.
- Гортиков В. М., Ренгартен Е. В., Горюнов А. А. Физико-химическое исследование марциальных источников Карелии. — Сб. «Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей». М., Биомедгиз, 1937, 55—86.
- Горькова И. М., Душкина Н. А., Окнина Н. А., Рябичева К. Н., Чепик В. Ф. Природа плавучности последнических морских глин Прибеломорской низменности КАСССР. — Сб. «Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза». Изд-во АН СССР, 1963, 53.
- Грбавская О. А. Процессы расселения почв долин Южного Таджикистана при мелиорации. — Тр. Ин-та почвоведения АН ТаджССР, 1961, т. X.
- Григоров О. Н., Чернобережский Ю. М. Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензионных диафрагмах. — Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5, 964—966.
- Губкин И. М. Учение о нефти. М.-Л., ОНТИ, 1937.
- Гуггенгейм Е. А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.-Л., Госхимиздат, 1941.
- Гуляева Л. А. Содержание хлора в осадочных породах девона. — Докл. АН СССР, 1951, 80, № 6, 911—913.
- Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Галогены в морских и пресноводных отложениях. — Геохимия, 1962, № 6, 524—528.
- Гуляева Л. А., Лосицкая И. Ф. Хлор в меловых и юрских отложениях газинской и каганской групп структур Западного Узбекистана. — Сб. «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». Изд-во АН СССР, 1963, 40—56.
- Гуляева Л. А. Геохимия терригенных отложений Урало-Поволжья. Канд. дисс. Ин-т нефти АН СССР, 1952.
- Даль В. Толковый словарь живого великорусского языка, т. I, М., 1965.
- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. Изд-во «Мир», 1967.
- Деметьев Х. Н. Прессы для испытания цемента и бетона. — Зав. лаб., 1951, № 3, 382.
- Денисов Н. Е. О гидрогеологическом значении процессов адсорбции влаги глинистыми породами. — Докл. АН СССР, 1947, 58, № 7, 1435—8.
- Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. Теория стойкости лиофобных золь. — Ж. эксп. и теор. физ., 1941, 2, 802.
- Дерягин Б. В. Упругость тонких слоев воды. — Ж. физ. хим., 1932, 3, 29.
- Дерягин Б. В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкости. — Коллоид. ж., 1955, 17, № 3, 207—214.
- Димо Н. А., Гольдбаум Е. Н. Некоторые водные свойства грунтов района Мингечаура. — Бюлл. Закавказского науч.-иссл. ин-та водн. хоз-ва, 1936, № 12—13, 54.
- Дннпес А. И., Корндорф Б. А., Лагинов С. С., Лельчук С. Л. Химические реакции при сверхвысоких давлениях. — Усп. хим., 1938, VII, вып. 8, 1173.
- Додолина В. Т. Почвенные растворы корковых солонцов. — Докл. ТСХА, 1962, вып. 76, 97—103.
- Долгов С. И. Исследование подвижности почвенной влаги и ее доступность для растений. Изд-во АН СССР, 1948.

- Дояренко А. Г. К изучению почвенного раствора. — Науч.-агроном. ж., 1924, № 9—10, 37.
- Драчев С. М., Соболев Ф. Сравнительное изучение почвенного раствора методом масляно-эмульсионным и водной вытяжки. — Науч.-агроном. ж., 1926, № 2, 77—95.
- Думанский А. В., Думанская А. П. Связанная вода в почвах. — Изв. Ин-та коллоид. хим., 1934, № 2, 43.
- Думанский А. В. О теории нерастворяющего объема. — Изв. АН СССР, серия хим., 1937, № 5, 1174.
- Думанский А. В. Гидрофильные свойства коллоидов и связанная вода. — Сб. «Современные проблемы физ. химии и хим. технологии», 1938, 2, 68—107.
- Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Изд. Воронежского гос. ун-та, 1940.
- Емельянов Е. М., Чумаков В. Д. Некоторые данные по изучению иловых вод Мраморного и Средиземного морей. — Докл. АН СССР, 1962, 143, № 3, 701—704.
- Ермаков И. П. Исследование минералообразующих растворов. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1950.
- Железнова А. А. К вопросу об изучении pH морских осадков. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, спец. вып. 1, 1958, 71—76.
- Железнова А. А. О суспензионном эффекте в связи с измерением pH морских осадков. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, 54, 83—99.
- Жиемуратов И. Всхожесть семян хлопчатника в зависимости от концентрации почвенного раствора. — Узб. биол. ж., 1967, № 6, 17—19.
- Жиемуратов И. Зависимость урожайности хлопчатника от концентрации почвенного раствора. — Докл. АН УзССР, 1968, № 1, 54—55.
- Жолницкий И. П. Почвенные растворы. — Русский почвовед. 1915, № 8—10, 225.
- Жориков Е. А. К методике изучения почвенного раствора. — Тр. Науч. иссл. ин-та по хлопководству и хлопковой промышленности, вып. 7, 1930.
- Зайцева Е. Д. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Берингова моря. — Докл. АН СССР, 1954, 99, № 2, 289—291.
- Зайцева Е. Д. Емкость обмена катионов морских осадков и методы ее определения. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1958, 26, 181—204.
- Зайцева Е. Д. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря. — Сб. «К познанию диагенеза осадков». Изд-во АН СССР, 1959, 51—71.
- Зайцева Е. Д. К вопросу емкости обмена и состава обменных катионов осадков северо-западной части Тихого океана и дальневосточных морей. — Тр. Океанограф. комиссии АН СССР, 1960, 10, вып. 2, 48—57.
- Залманзон Э. С., Страхов Н. М. Изучение жидкой фазы, заключенной в порах пород. «Методы изучения осадочных пород», т. II, Госгеолониздат, 1957, 8—10.
- Зайцева Е. Д. Обменные катионы осадков Черного моря. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, 54, 59.
- Закс С. Л., Бурмистрова В. Ф. К вопросу исследования состава и свойств связанной воды в нефтяных коллекторах. — Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, VII, 222—235.
- Затенаякая Н. П. Первые воды кайнозойских глинистых пород Тобол-Ишимского водораздела и их связь с водами водоносных горизонтов. Автореф. канд. дисс. М., 1961.
- Затенаякая Н. П. О связи химического состава подземных вод с составом поровых вод водоупорных пород. — Докл. АН СССР, 1961, 138, № 4.
- Затенаякая Н. П. Химический состав поровых вод кайнозойских глинистых пород Тобол-Ишимского водораздела и их связь с водами водоносных горизонтов. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского АН СССР, 1961, 42.
- Затенаякая Н. П. Поровые воды глинистых пород, их роль в формировании подземных вод. Изд-во АН СССР, 1963.
- Захаров С. А. К методике вытяжек: влияние времени и массы растворителя. — «Ж. опыта. агроп.», кн. 1, 1909.
- Захарченко А. И. Минералообразование и генезис кварцевых жил. Госгеолтехиздат, 1955.
- Зыри Н. Г., Орлов Д. С. Физико-химические методы исследования почв. Изд. МГУ, 1964.
- Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. — Докл. АН СССР, 1944, 45, № 3, 133—136.
- Игнатович Н. К. Гидрогеологические структуры — основа гидрогеологического районирования территории СССР. — Сов. геол., 1947, сб. 20, 24—33.
- Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктуры. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». Сб. 13. Госгеолиздат, 1960.

- Иовдальский А. А. Геологическое строение Кисловодского месторождения минеральных вод по новым данным. — Уч. зап. Пятигорского науч.-иссл. бальнеологического ин-та, т. 111 (31), 414—430, 1960.
- Ищереков В. И. Получение почвенного раствора в неизменном состоянии. — «Ж. опынт. агроп.», 1907, 8, 147—166.
- Кабаетов В. Е. Солевыносливость сельскохозяйственных культур. «Социалистическое сельское хозяйство Узбекистана», 1953, № 1, 35—38.
- Казинцев Е. А. Поровые растворы майкопской толщи Восточного Предкавказья и методика отжима поровых вод при высоких температурах. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 178—190.
- Казьмина Т. И. Геохимическое исследование майкопских и хадумских отложений Хаджиинского и Нефтяно-Ширванского месторождений. — Тр. Нефтяного геол.-развед. ин-та, серия А, 1938, вып. 104, 115—127.
- Казьмина Т. И., Майман З. Л., Петрова Ю. Н. К вопросу об условиях образования осадков девонского бассейна северо-западной части Русской платформы по некоторым геохимическим показателям. — Тр. ВНИГРИ, нов. серия, вып. 95, Геол. сб., 1956, № 2, 497—510.
- Казьмина Т. И., Герасюто З. С., Петрова Л. П. Воды, погребенные в осадочных породах. — Тр. Всесоюз. науч.-иссл. геол.-развед. ин-та, вып. 131. Геол. сб. 4, 1959, 393—398.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960.
- Карцев А. А. Палеогеохимическое исследование майкопских отложений Грузии. — Тр. Моск. нефт. ин-та, 1953, № 13, 110—118.
- Кауричев И. С., Комарова Н. А., Скрынникова И. Н., Шилов Ч. И. Методы исследования состава жидкой фазы почвы. — Почвоведение, 1963, № 6.
- Кашинский П. А., Губарева Е., Веселовский Н. В., Лазарев К. Г. Грязь и рапа восьми озер. Гидрохимические материалы, 1931, VIII, 3—120.
- Кизилова А. А. Почвенные растворы солончаков Мугано-Сальянской степи и мелиорирование почв Северной Муганы. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1955, 141—225.
- Киссии И. Г. Восточно-Предкавказский артезианский бассейн. «Наука», 1964.
- Китченер Дж. А. Физическая химия ионнообменных смол. В сб. «Новые проблемы современной электрохимии». Под ред. Дж. Боркиса. ИЛ, 1962, 95—169.
- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, т. 1. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- Ковда В. А. Процессы современного соленакопления в почвах. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1947, XXV, 60—82.
- Ковда В. А., Мамаева Л. Я. Пределы токсичности солей в почвах Пахта-Арала (Голодная степь) для люцерны и хлопчатника. — Почвоведение, 1939, № 4, 80—98.
- Ковда В. А., Шаврыгин П. И., Гевельсон М. А. Динамика щелочности в почвенных растворах при поливах. — Почвоведение, 1944, № 2—3, 65—71.
- Козин А. Н., Мжачик К. И. Исследование водных растворов коренных пород, полученных методом их отпрессовывания при высоких давлениях. — Тр. ин-та «Гипровостокнефть», вып. 1, 1958, 110—117.
- Козин А. Н. Состав поглощенных оснований пород продуктивных горизонтов нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья и его отношение к их нефтеносности и формированию пластовых вод хлор-кальциевого типа. — Тр. ин-та «Гипровостокнефть», вып. 1, 1958, 117.
- Колясов Ф. Е. О движении влаги в почве. — Докл. ВАСХНИЛ, 1941, вып. 3.
- Комарова Н. А. К вопросу об изучении почвенных растворов. — Почвоведение, 1939, № 10, 53.
- Комарова Н. А. Вытеснение почвенных растворов методом замещения жидкостями и использование метода в почвенных исследованиях. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР 1956, 51, 5—97.
- Комарова Н. А., Крюков П. А. Определение активности ионов натрия в дисперсных системах. — Коллоид. ж., 1959, XXI, вып. 2, 189—194.
- Копелювич А. В. О структурном давлении водных растворов электролитов. — Ж. структ. хим., 1961, 2, № 3, 279—281.
- Коржинский Д. С. Филтрационный эффект и его значение для геологии. — Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 2, 35—48.
- Корндорф Б. А. Аппаратура современной лаборатории высоких давлений. — Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1940, № 6, 997.
- Корндорф Б. А. Техника высоких давлений в химии. Л., Госхимиздат, 1952.
- Красинцева В. В. Процессы накопления йода в осадочных породах и условия перехода его в раствор. Автореф. канд. дисс. М., 1951.
- Красинцева В. В. Геохимические условия образования Псекупских йодных вод. — Сб. «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». Медгиз, 1955, 97—111.

- Красинцева В. В. Состав растворов, выделенных из пород Ессентукского месторождения минеральных вод. — Ж. «Сов. геол.», 1956, сб. 56, 52—56.
- Красинцева В. В., Борщевский Г. А., Алешина А. К. О значении изучения поровых растворов для выяснения процессов формирования подземных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна. — Сб. «Геохимия подземных вод некоторых районов Туркмении и Узбекистана». Изд-во АН СССР, 1963, 41—64.
- Кроми У. Проект «Мохол». «Мир». 1967.
- Кротова В. А. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. — Тр. Всесоюз. нефт. науч. иссл. ин-та. Геол. сб. 2, вып. 95, Л., 1956, 254.
- Крюков П. А., Авсеевич Г. П. О гидролизе и окислительно-восстановительном потенциале системы ферри-ферро. — Тр. Ленингр. отд. ВИУА, вып. 11, 1932, 135—150.
- Крюков П. А. О характере теплопередачи в суспензиях илов. — Коллоид. ж., 1936, т. II, вып. 4, 271—279.
- Крюков П. А., Коларова Е. Д. Потенциометрическая микрометодика определения натрия. — Почвоведение, 1939, № 12, 76—86.
- Крюков П. А. Методы выделения почвенных растворов. Рефераты работ учреждений отделения биологических наук АН СССР за 1940 г. М.—Л., 1941, 297—298.
- Крюков П. А. Фазовые потенциалы при отстаивании суспензий. Рефераты науч.-иссл. работ за 1944 г. Отд. геол.-геогр. наук АН СССР, М.—Л., 1945 г.
- Крюков П. А. Современные методы физико-химических исследований почв. (Руководство для полевых и лабораторных исследований почв). 1) «Методы выделения почвенных растворов», 2) «Электрохимические методы исследования почв», т. IV, вып. 2, 1947а.
- Крюков П. А. О фазовых потенциалах, возникающих при отстаивании суспензий. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1947б, XXV, 274—286.
- Крюков П. А. Современные методы физико-химических исследований почв. (Руководство для полевых и лабораторных исследований почв). «Методы определения связанной воды в почвах», т. IV, вып. 3, 1948, 104—127.
- Крюков П. А. Кондуктометрические методы в гидрохимических исследованиях. — Гидрохимические материалы, 1954а, 22, 114.
- Крюков П. А., Сочеванов В. Г. К методике определения pH со стеклянным электродом. — Гидрохимические материалы, 1954, 22, 96—103.
- Крюков П. А., Комарова Н. А. Об отжимании воды из глин при сверхвысоких давлениях. — Докл. АН СССР, 1954, XCIX, № 4, 617—619.
- Крюков П. А. О потенциометрической микрометодике определения ионов хлора. — Гидрохимические материалы, 1954, 22, 90—95.
- Крюков П. А., Шульц Н. Е. О карбонатном равновесии в почвенных растворах. Гидрохимические материалы, 1955, 23, 110—137.
- Крюков П. А., Шульц М. М., Горемыкин В. Э. О возможности применения стеклянных электродов с натриевой функцией при анализе вод. — Гидрохимические материалы, 1955, 24, 23—27.
- Крюков П. А. К методике исследования почвенных, иловых и горных растворов. — Гидрохимические материалы, 1955, 24, 55—56.
- Крюков П. А., Комарова Н. А. Исследование растворов почв, илов и горных пород. — Докл. VI Междунар. конгрессу почвоведов. II комиссии, 1956, 151—184.
- Крюков П. А. Об изучении растворов, извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1959, XIV, 115—126.
- Крюков П. А., Соломин Г. А. К методике измерения окислительно-восстановительного потенциала вод и пород. — Гидрохимические материалы, 1959, 28, 215—221.
- Крюков П. А. и Цыба Н. П. Сопоставление состава горных растворов и вод из скважин района строительства Волгоградской ГЭС. — Гидрохимические материалы, 1959, 28, 136—150.
- Крюков П. А., Семенов Д. И., Заводнов С. С. К технике применения перчаточного бокса для работы в атмосфере азота. — Зав. лаб., 1960, № 12, 1429.
- Крюков П. А. Почвенные, иловые и горные растворы. — Тр. III Всесоюз. гидролог. съезда, 1960а, X, 33—40.
- Крюков П. А. Об исследовании растворов, пропитывающих осадочные горные растворы. — Докл. к собранию Междунар. ассоциации гидрогеологов, 1960б, 137—143.
- Крюков П. А., Манихин В. И. О характере плавления глауберовой соли при высоких давлениях. — Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1960, № 12, 2242—2243.
- Крюков П. А., Семенов Д. И. Коллектор фракций. — Зав. лаб., 1961, № 2, 222—223.
- Крюков П. А., Соломин Г. А., Горемыкин В. Э., Цыба Н. П., Манихин В. И. и Лебедева Е. М. Окислительно-восстановительное состояние вод и пород района строительства Волгоградской ГЭС. — Гидрохимические материалы, 1961, 31, 142—163.
- Крюков П. А. К методике выделения горных растворов. — Гидрохимические материалы, 1961, 33, 191—197.

- Крюков П. А., Жучкова А. А., Ренгартен Е. В. Изменение состава растворов, отжимаемых из глин и ионнообменных смол. — Докл. АН СССР, 1962, 144, № 6, 1363—1365.
- Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов. — Сб. «Химия земной коры», II, «Наука», 1964.
- Крюков П. А., Жучкова А. А. Физико-химические явления, связанные с выделением растворов из горных пород. — Сб. «Современные представления о связанной воде в породах». Изд-во АН СССР, 1963.
- Крюков П. А., Номикос Л. И., Августинский В. Л., Погорельский Н. С. Горные растворы района Кавказских минеральных вод. — Докл. АН СССР, 1964, 157, № 5, 1118—20.
- Кузьмин М. С. К вопросу получения почвенного раствора. — Ж. опытно. агроп. Юго-Востока, 1922, I, вып. 2.
- Куколев Г. В., Сыркин Я. М. Влияние рода сорбированных ионов на расклинивающее давление в водных пленках и водоудерживающую способность глины и каолина. — Коллоид ж., 1955, 17, № 2, 90—98.
- Кускова Н. К. О зависимости состава поглощенных оснований пород от состава взаимодействующих с ними вод. — Тр. ИГиРГИ, 1960, I, 308—313.
- Лангваген Я. М. Гидрогеологические условия в районе Эссентукских минеральных вод. — Разведка недр., 1936, № 1.
- Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936.
- Леб Ж. Белки и теория коллоидных явлений. Гизлегпром, М., 1933.
- Липатов С. М., Липатова Г. В. Проблема сольватации лиофильных коллоидов. — Усп. хим., 1940, 9, № 8, 902.
- Ломоносов М. В. Первые основания металлургии или рудных тел. Прибавление второе. О слоях земных. СПб, 1763, 364—365.
- Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. — Зап. Ленингр. горного ин-та, 1951, XXV, вып. 2, 50—86.
- Ломтадзе В. Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств песчаных и глинистых грунтов. Госгеолтехиздат, 1952.
- Ломтадзе В. Д. Изменение влажности глин при уплотнении их большими нагрузками. — Зап. Ленингр. горного ин-та, 1953, XXIX, вып. 2.
- Ломтадзе В. Д. О роли процессов сжатия глинистых отложений в формировании подземных вод. — Докл. АН СССР, 1954, 98, № 3, 451—454.
- Ломтадзе В. Д. О формировании свойств глинистых пород. — Зап. Ленинград. горного ин-та, 1955а, XXXII, вып. 2, 41—87.
- Ломтадзе В. Д. Изменение состава, структуры, плотности и связности глин при уплотнении их большими нагрузками. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского, 1955б, XII, 236—245.
- Ломтадзе В. Д. Стадии формирования свойств глинистых пород при их литификации. — Докл. АН СССР, 1955в, 102, № 4, 819—822.
- Ломтадзе В. Д. Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского, 1958, XVI, 179—180.
- Ломтадзе В. Д. Формирование физико-механических свойств глинистых пород при литификации. Автореф. докт. дисс. М., 1958.
- Ломтадзе В. Д. Результаты исследования воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1959, № 9, 96—107.
- Лосицкая И. Ф. К вопросу об определении солёности бассейнов осадкообразования по содержанию в осадках хлора. — Тр. ИГиРГИ, I, 1960, 292 — 307.
- Лопатко М. З., Яковлева А. Н., Пунтус Ф. А., Миронов А. М. Отделение и характеристика поровых вод сапропелей. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 87—94.
- Лоу Ф. Ф. Физическая химия взаимодействия воды с глинами. В сб. «Термодинамика почвенной влаги». Ред. А. М. Глобус. Гидрометеиздат, 1966, 372—434.
- Лупинович И. С., Куриленко Н. И. К вопросу изучения почвенных растворов торфяно-болотных почв. — Тр. Белорусского науч.-иссл. ин-та мелиорации и водного хозяйства, 1958, 8, 234—252.
- Макаренко Ф. А. О происхождении углекислых соленощелочных вод в районе КМВ. Докл. АН СССР, 1950, 72, № 2, 381—384.
- Макаренко Ф. А. О перспективах увеличения гидроминеральных ресурсов курортов Кавказских минеральных вод. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1950, 9.
- Максимов Н. А. Развитие учения о водном режиме и засухоустойчивости растений от Тимирязева до наших дней. Тимирязевские чтения. IV. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1944.
- Максимюк Г. П. Изменение химического состава и физико-химических свойств солончаковых солонцов в результате промывок. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1961, 56, 215 — 294.

- Манихин В. И. К взаимоотношениям гипс-ангидритовых отложений. Науч. сообщ. за 1962 г. Ростовского н/Д гос. ун-та (серия точных и естеств. наук), 1963.
- Манихин В. И. Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит—тенардит и гипс—ангидрит. Автореф. канд. дисс. Новочеркасск, 1967.
- Манихин В. И., Крюков П. А. О влиянии давления на растворимость сульфатов натрия и кальция. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 133—141.
- Матерова Е. А., Белинская Ф. А. Электродные свойства ионитовых мембран. — Вести. Ленинградского гос. ун-та, серия физики и химии, 1959, № 22, вып. 4, 112—120.
- Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., Сельхозгиз, 1938.
- Мокиевская В. В. К вопросу о существовании железа в морских и иловых водах Черного моря. Тр. Океанограф. комиссии АН СССР, 1960, 10, вып. 2, 21—29.
- Мокиевская В. В. Методы определения железа в морской и иловой воде Черного моря. — Тр. ин-та океанологии АН СССР, 1962, 54, 115—122.
- Муратов М. В. Очерки геологического строения склона Кавказа (в районе к югу от Кавказских минеральных вод). — Тр. МГРИ, 1948, XXIII, 12—56.
- Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. «Недра», 1965.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963, 44 и 109.
- Набоко С. И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 95—103.
- Наливкин Д. В. Учение о фациях, ч. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
- Нестеров И. Н. Уплотнение глинистых пород. — Ж. «Сов. геол.», 1965, № 12, 69—80.
- Никольский Б. П. Теория суспензионного эффекта. — Phys. Z. der Sow. Un., 1933, 4, 266.
- Никольский Б. П. Теория суспензионного эффекта Вигнера и Пальмана. — Почвоведение, 1939, № 9, 138—142.
- Никольский Б. П., Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и растворами. Усп. хим., 1939, 9, вып. 10.
- Номикос Л. И. Значение величины рН при меркуриметрическом определении ионов хлора. — Гидрохимические материалы, 1955, 24, 51—52.
- Номикос Л. И., Крюков П. А. Выделение горных растворов отпрессовыванием и замещением спиртом. — Сб. «Современные методы анализа природных вод», Изд-во АН СССР, 1962, 186—193.
- Номикос Л. И. Горные растворы осадочных отложений района Кавказских минеральных вод. Автореф. канд. дисс. Новочеркасск, 1964.
- Овчинников А. М. Основные принципы зональности минеральных вод Кавказа. — Тр. МГРИ, 1948, 23, 139.
- Овчинников А. М. Гидрогеологический очерк района КМВ. — В сб. «Памяти акад. А. Д. Архангельского». Изд-во АН СССР, 1951, 373.
- Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Госгеолтехиздат, 1954.
- Овчинников А. М., Красинцева В. В. Гидрогеология, ее задачи и методы. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1960, № 4, 103—111.
- Овчинников А. М., Маврицкий Б. Ф. Некоторые замечания о процессах формирования подземных вод и «гравитационной гипотезе» К. В. Филатова. — Изв. вузов. Геол. и разв. 1960, № 2, 119—124.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолтехиздат, 1963.
- Овчинников Л. Н., Максенов В. Г. Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта в растворах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 3, 182—194.
- Огильви А. Н. К вопросу о генезисе Ессентукских источников. — Тр. Геол. комитета, нов. серия, вып. 98, 1914, 58.
- Огильви А. Н. К вопросу о происхождении минеральных источников района КМВ. — Тр. Бальнеологического ин-та на КМВ, 1925 2., 271.
- Огильви А. Н. К вопросу о методике расчета равновесного состава подземных вод. Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1958, 16, 160—180.
- Окнина Н. А., Приклонский В. А. Процессы диффузии и диффузионного выщелачивания в глинах и их влияние на инженерно-геологические свойства. — Материалы совещ. по исследованию и использованию глин. Львов, 1957.
- Остряков А. Несколько опытов вытеснения из почвы раствора жидкостью. Казань, 1912.
- Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР 1958, 3, 48—49.
- Палей-Ренгартен Е. В. Изучение растворов, отжимаемых из осадочных горных пород при высоких давлениях. — Отчет Лаб. гидрогеол. проблем. им. Саваренского Ф. П., 1947.

- Пантелеев И. Я., Августинский В. Л. Новые данные по геологии и гидрологии Пятигорского месторождения минеральных вод. — Уч. зап. Гос. науч.-иссл. бальнеологического ин-та на КМВ, 1957, 1(29), 431—438.
- Пантелеев И. Я. Гидрогеология и генезис кавказских минеральных вод. — Сб. «Вопросы формирования и размещения минеральных вод СССР», М, 1958, 37—74.
- Пантелеев И. Я. Условия формирования Эссентукских углекислых солянощелочных вод. — Уч. зап. Гос. науч.-иссл. бальнеологического ин-та на КМВ, 1957, 1 (29), 407—415.
- Пельш А. Д. О неоднородности жидкой фазы ила. — Уч. зап. ЛГУ, 1939, № 30, 5—46.
- Перфильев Б. В. К методике изучения иловых отложений. — Тр. Бородинской пресноводной биологической станции в Карелии, 1927, 5, 135—166.
- Подгорнова Т. С. Некоторые данные о горных растворах отдельных нефтяных и газовых месторождений Кавказа в связи с вопросами происхождения подземных вод. — Тр. Грозненского нефтяного ин-та, 1967, № 30, 60—62.
- Подгорнова Т. С. Закономерности изменения химического состава горных растворов на площади Карабудакент (Дагестан). — Сб. «Новые данные по нефтяной геологии, гидрогеологии, геотермии и геофизике Центрального и Восточного Кавказа». «Недра», 1968, 170—174.
- Полдеварт А. Химия земной коры. — Сб. «Земная кора». ИЛ, 1957, 132.
- Приклонский В. А., Окнина Н. А. Изменение физико-механических свойств глинистых пород в процессе их диффузионного выщелачивания. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем, 1957, 15, 153—161.
- Погорельский Н. С. Эссентукские минеральные воды и перспективы развития их ресурсов. Автореф. канд. дисс. Днепропетровск, 1955.
- Поляков С. С., Сергеев Е. М. О возможности отжатия связанной воды из грунтов. — Уч. зап. МГУ, вып. 149, Грунтоведение, кн. 2, 1951, 95—102.
- Приклонский В. А. Инженерно-геологическая классификация и характеристика видов воды в горных породах. — Сб. «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов». Изд-во АН СССР, 1955, 140—158.
- Пушин Н. А., Гребенщиков И. В. О применении пирометрического метода для изучения равновесий при больших давлениях. — ЖРХО, 1912, 44, 112—125.
- Пушин Н. А., Гребенщиков И. В. О влиянии давления на равновесия в бинарных системах. — ЖРХО, 1912, 44, 244—263.
- Пушкина З. В. Содержание хлора и соленость поровых растворов четвертичных и верхнеплиоценовых отложений Южного Каспия. — Докл. АН СССР, 1963а, 148, № 2, 433—436.
- Пушкина З. В. К геохимии поровых вод четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия. — Докл. АН СССР, 1963 б, 148, № 4, 921—924.
- Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия. — Сб. «Литоология и полезные ископаемые», 1963 в, № 3, 3—18.
- Пушкина З. В. Поровые воды современных четвертичных и плиоценовых отложений в разрезе скв. 8в, 8а, 4 (Южный Каспий). Автореф. канд. дисс. М., 1964.
- Рабинович А. И., Васильев П. С., Гатовская Т. В. Активность ионов в коллоидных растворах с точки зрения доннановского равновесия. — Докл. АН СССР 1935, 3, 109—111.
- Равич М. И. Некоторые данные о влиянии грунта на состав рапы соляных озер. — Тр. Крымского науч.-иссл. ин-та, вып. 2. Симферополь, 1927.
- Равич М. И. Химический состав иловых отложений солевых озер. Сб. «Крымские соляные озера». Л., Изд-во АН СССР, 1936, 217—233.
- Реутова Н. С., Бочарова И. С., Громова В. М., Окнина Н. А. К вопросу изменения состояния и свойств глинистых пород при гравитационном уплотнении и выветривании. — Сб. «Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза». Изд-во АН СССР, 1963, 149.
- Роде А. А. Почвенная влага. Изд-во АН СССР, 1952.
- Розанова И. М. Методика изучения поровых растворов. — Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, 1968, 158—166.
- Савич В. Г. Основные черты окислительно-восстановительного состояния современных морских осадков. — Сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках». Гостоптехиздат, 1956, 92—143.
- Самарина В. С. Гидрохимическое опробование подземных вод. Изд. ЛГУ, 1958.
- Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. — Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1957, № 3, 257—262.

- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения воды и ионов в растворах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 9, 72—80.
- Сведберг Т. Коллоидная химия. ГТИ, 1930.
- Сергеев Е. М. Общее грунтоведение. Изд. МГУ, 1952.
- Скрынникова И. Н. Опыт изучения почвенных растворов лесных подзолистых почв Московской области и их роль в процессах почвообразования. Почвоведение, 1948, № 5, 299—311.
- Скрынникова И. Н. Исследование почвенных процессов в мелиорированных торфяно-болотных почвах Московской областной болотной опытной станции. — Тр. Конф. по мелиорации и освоению болотных и заболоченных почв. Минск, 1956.
- Скрынникова И. Н. Опыт исследования почвенных процессов в мелиорированных торфяно-болотных почвах Московской областной болотной опытной станции. — Сб. «Вопросы генезиса и географии почв», 1957, 80—101.
- Скрынникова И. Н. О современных почвенных процессах в южной части лесной зоны. — Почвоведение, 1958, № 4.
- Скрынникова И. Н. Почвенные растворы южной части лесной зоны и их роль в современных процессах почвообразования. — Сб. «Современные почвенные процессы в лесной зоне Европейской части СССР». Изд-во АН СССР, 1959.
- Скрынникова И. Н. Почвенные процессы в окультуренных торфяных почвах. Изд-во АН СССР, 1961.
- Славный Ю. А. Особенности процессов почвообразования в средней части Амуро-Зейского междуречья. — Почвоведение, 1961, № 7, 73—84.
- Славный Ю. А. Современные почвенные процессы и особенности генезиса приамурских почв с элювиальным горизонтом. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
- Славянов Н. Н. Состояние научной работы лаборатории гидрогеологических проблем им. акад. Ф. П. Саваренского АН СССР. — Тр. Лаб. гидрогеол. проблем, 1956, 9, 3—18.
- Современные методы анализа природной воды. М., Изд. АН СССР, 1955.
- Соколов В. И. Механические расчеты аппаратуры высокого давления. — Химич. машиностроение, 1938, № 2, 14—18.
- Соколов С. Н. Определение разрушающих давлений в трубах. — Сб. «Расчеты на прочность», № 2. Машгиз, 1958.
- Спиро Н. С., Грамберг И. С., Вовк Ц. Л. Состав поглощенных оснований глинистых пород и его связь с фаціальными условиями осадкообразования. — Докл. АН СССР, 1955, № 4, 800—802.
- Спиро Н. С., Грамберг И. С., Вовк Ц. Л. Методика сравнительного изучения химического состава терригенных осадочных пород. — Тр. Ин-та геологии Арктики, 1956, 86, 9—112.
- Спиро Н. С., Грамберг И. С. Опыт использования геохимических данных для корреляции и фаціального анализа пермских отложений Хатангской впадины. — Тр. Ин-та геологии Арктики, 1959, 98, 5—35.
- Спиро Н. С., Вовк Ц. Л. Реконструкция состава вод пермского моря. — Тр. Ин-та геологии Арктики, 1959, 98, 63—72.
- Спиро Н. С., Бонч-Осмоновская К. С. Изучение состава поглощенных катионов глинистых отложений триаса. Тр. Ин-та геологии Арктики, 1961, 119, вып. 2, 39—54.
- Ставицкий Б. П. Гидрогеология Западно-Сибирского артезианского бассейна в связи с его нефтегазоносностью. Автореф. канд. дисс. Томск, 1968.
- Стадников Г. Л. Глинистые породы. Изд-во АН СССР, 1957.
- Старикова Н. Д. Органическое вещество жидкой фазы осадков северо-западной части Тихого океана. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959 а, 33, 165—177.
- Старикова Н. Д. Органическое вещество в жидкой фазе осадков Черного моря. — Сб. «К познанию диагенеза осадков». Изд-во АН СССР, 1959 б, 72—91.
- Старикова Н. Д. Некоторые данные по органическому веществу жидкой фазы осадков Черного и Азовского морей. — Тр. Океанограф. комиссии АН СССР, 1960, 10, вып. 2, 30—39.
- Страхов Н. М. Основы исторической геологии, ч. 1. М. — Л., Госгеолиздат, 1948.
- Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. — Изв. АН СССР, 1953, серия геол., № 5, 12—49.
- Страхов Н. М. Об определения солёности древних водоемов геохимическими методами. Сб. «Методы изучения осадочных пород», т. II. Госгеолтехиздат, 1957, 157—160.
- Страхов Н. М. Основные физико-географические типы древних водоемов и критерии их распознавания. — Сб. «Методы изучения осадочных пород», т. II. Госгеолтехиздат, 1957, 381—401.
- Страхов Н. М. О теоретической литологии и ее проблемах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 11, 15—31.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.

- Строгонов Б. П. Физиологические основы солеустойчивости растений. Изд-во АН СССР, 1962.
- Сурков В. Н. К вопросу о генезисе некоторых минеральных вод района КМВ. — Уч. зап. Гос. науч.-иссл. бальнеологического ин-та на КМВ, 1957, 1 (29), 397—406.
- Сухарев Г. М., Крумбольдт Т. С. К вопросу об условиях формирования подземных вод в Терско-Дагестанской нефтегазоносной области (в связи с исследованием горных растворов). — Изв. вузов, 1962а, № 6.
- Сухарев Г. М., Крумбольдт Т. С. Некоторые новые данные о генезисе подземных вод продуктивной толщи Азербайджана. — Докл. АН СССР, 1962б, 145, № 5, 1137—1140.
- Сысоев Н. Н. Вопросы применения и конструкции грунтовых трубок. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1951, 5.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Некоторые черты раннего диагенеза осадков северо-западной части Черного моря. — Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 513.
- Тагеева Н. В. О геохимии глинистых осадков Каспийского моря. — Докл. АН СССР, 1958, 121, № 6, 1056—1059.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Некоторые черты геохимии глинистых осадков Каспийского и Черного морей в связи с их диагенезом. — Сб. «Исследование и использование глин». Львов, 1958, 605—616.
- Тагеева Н. В. Вода в морских осадках при их диагенезе. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 4, 917—919.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря (северо-западная часть). Изд-во АН СССР, 1962а.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков (на примере осадков Каспийского моря). Изд-во АН СССР, 1962-б.
- Тагеева Н. В. Донные морские илы. — Природа, 1963, № 3, 58—100.
- Такишвили О. Г. Исследование и разработка электродных систем для измерения окислительных потенциалов. Автореф. канд. дисс. Тбилиси, 1969.
- Темкин М. К теории ультрафильтрации коллоидных растворов. — Ж. физ. хим., 1938, II, вып. 5, 296—299.
- Трофимов А. В. Некоторые наблюдения над изменением почвенного раствора паровых полей в течение вегетационного периода. — Науч. агроном. ж., 1924, 1, № 9—10, 1—27.
- Трофимов А. В. К познанию невыделенной части почвенного раствора. Отрицательная адсорбция почвой электролитов. — Науч. агроном. ж., 1925, 2, 43—58.
- Трофимов А. В. О пленочной влаге в почве. I. Методика определения и свойства. II. Динамика форм воды в почве. — Науч. агроном. ж., 1927, № 9, 17—41.
- Трофимов А. В. Окислительная активность и pH коричневых осадков Баренцева моря. — Докл. АН СССР, 1939, XXIII, № 9, 925—928.
- Удинцев Г. Б. Глубоководное бурение в океане. «Природа», 1969, № 8, 32—39.
- Уэнторф Р. Современная техника сверхвысоких давлений. Изд-во «Мир», 1964.
- Филатов К. В. К вопросу о генезисе подземных гравитационных вод депрессий. Изд. МОИП, 1947.
- Филатов К. В. Гравитационная гипотеза формирования химического состава подземных вод платформенных депрессий. Изд-во АН СССР, 1956.
- Филатов М. М. Основы дорожного грунтоведения. Гострансиздат, 1936.
- Флерова Л. И. О содержании йода и брома в поровых растворах мезозойских отложений Западной Сибири. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1966, 6.
- Флерова Л. И. Условия формирования йодных вод в отложениях мезозоя Западно-Сибирского артезианского бассейна. Автореф. канд. дисс. М., 1968.
- Фрейдлих Г. Тиксотропия. Л—М., ГОНТИ, 1939.
- Халифа-Заде Ч. М. Изучение комплекса поглощенных катионов и водорастворимых солей аргиллитов аалена-байоса Северо-Восточного Азербайджана как указание фациальной обстановки. — Докл. АН Аз ССР, 1955, XI, № 12, 839—844.
- Хаванкин М. А. Комплекс адсорбированных на глин катионов в равновесии с некоторыми типами природных вод. — Гидрохимические материалы, 1948, 14.
- Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. — Химия, 1965.
- Цыба Н. П. Горные растворы района строительства Волгоградской ГЭС. Автореф. канд. дисс. Новочеркасск, 1958.
- Цыба Н. П., Крюков П. А. Сравнение методов исследования горных растворов. — Гидрохимические материалы, 1959, 29, 273—281.
- Цыганок Н. С. Метод изучения почвенных растворов. — Докл. ВАСХНИЛ, 1940, 7, 34—42.
- Чернобережский Ю. М. Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензионных диафрагмах. — Вестн. Ленинград. гос. ун-та, 1959, № 4, вып. 1, 84—93.
- Шаврыгин П. И. Почвенные растворы Центральной Ферганы, их концентрация и солевой состав. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1947, 25, 83—93.

- Юркевич И. А. К фацциально-геохимической характеристике мезокайнозойских отложений южной части Приамурского края. — Тр. Ин-та геологии и разведки горючих ископаемых, 1960, 1, 375—398.
- Шаврыгин П. И. Соотношение между почвенными растворами и водными вытяжками в засоленных почвах. — Почвоведение, 1947, № 3, 172—177.
- Шаврыгин П. И. Почвенные растворы в засоленных почвах. — Почвоведение, 1948, № 12, 717—725.
- Шаврыгин П. И. Водно-солевой режим орошаемых почв в условиях близкого залегания грунтовых вод. — Почвоведение, 1951, № 8, 497—508.
- Шаврыгин П. И. Солевой режим почв и почвенных растворов центральной части Барабы. — Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1954, 42, 104—171.
- Шаврыгин П. И. Почвенные растворы и элементы солевого режима такыров. — Сб. «Такыры Западной Туркмении». Изд-во АН СССР, 1956, 459—468.
- Шаврыгин П. И., Ладыгин И. Я. Полевые мелкоделяночные опыты по мелиорации такыров. — Сб. «Такыры Западной Туркмении». Изд-во АН СССР, 1956, 459—468.
- Шаврыгин П. И. Формирование химического состава почвенных растворов под влиянием грунтовых вод. — Почвоведение, 1960, № 12, 98—101.
- Шаврыгин П. И. О токсичности концентраций почвенного раствора для произрастания хлопчатника. — Почвоведение, 1961, № 11, 44—50.
- Шаврыгин П. И. О токсичности концентраций почвенных растворов в Барабинской низменности. — Почвоведение, 1963, № 1, 85—90.
- Шагоянц С. А. Подземные воды центральной и восточной части Северного Кавказа. Госгеолтехиздат, 1959.
- Шинкина О. В. О солевом составе иловых вод морских осадков. Автореф. канд. дисс. М., 1955а.
- Шинкина О. В. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках. — Докл. АН СССР, 1955б, 105, № 6, 1289—1292.
- Шинкина О. В. К вопросу об изучении морских иловых вод. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1955 в, 13, 94—99.
- Шинкина О. В. Методика получения морских иловых вод и исследования их солевого состава. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956, 17, 148—175.
- Шинкина О. В. Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря. — Докл. АН СССР, 1957а, 116, № 2, 259—262.
- Шинкина О. В. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей. — Докл. АН СССР 1957б, 112, № 3, 470—473.
- Шинкина О. В. О солевом составе иловых вод дальневосточных морей и примыкающей части Тихого океана. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1958, 26, 109 — 180.
- Шинкина О. В. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря. — Сб. «К познанию диагенеза осадков». Изд-во АН СССР, 1959а, 29—50.
- Шинкина О. В. Сульфаты в иловых водах Черного моря. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959б, 33, 178—193.
- Шинкина О. В. Химический состав иловых вод Тихого океана. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959в, 33, 146—164.
- Шинкина О. В. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза. — Тр. Океанограф. комиссии АН СССР, 1960, 10, вып. 2, 13—20.
- Шинкина О. В. Типы вод, формирующихся в морских осадках в процессе диагенеза. — Сб. «Современные осадки морей и океанов». Изд-во АН СССР, 1961, 549—559.
- Шинкина О. В. Некоторые результаты исследования иловых вод Черного моря. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, 54, 47—57.
- Шинкина О. В. Химический состав океанических иловых вод. Геохимическая конф., посвящ. столетию со дня рожд. В. И. Вернадского. Тезисы докл., 1963, 92—93.
- Шинкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. Автореф. докт. дисс. М., 1968.
- Шмук А. А. Почвенный раствор. Эмульсионный метод выделения. — Ж. опытно. агроном. ХХП, 1921—1923.
- Шульц М. М. Исследование натриевой функции стеклянных электродов. — Уч. зап. ЛГУ, серия хим. наук, 1953, № 169, вып. 13.
- Щукарев С. А., Косман С. К., Косман О. М. Опыт сравнительного изучения лечебных грязей. — Тр. Гос. центр. ин-та курортологии, 1929, II, 177—226.
- Щукарев С. А., Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. — Ж. русского физ.-хим. об-ва, 1930, 62, 4, 777—816.
- Щукарев С. А., Пастак С. А. К методике анализа иловых лечебных грязей, I. О составе илового раствора. Физико-химия минеральных вод и лечебных грязей. Биомедгиз, 1937, 30.
- Энгельгардт В. Поровое пространство осадочных пород. «Недра», 1964.
- Юркевич И. А. Исследования по методике фацциально-геохимического изучения осадочных пород. Изд-во АН СССР, 1958.

- Юркевич И. А. Фациально-геохимические исследования к характеристике нефтематеринских отложений. — Сб. «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». Изд-во АН СССР, 1962, 122—141.
- Яншин А. Л. О глубине солеродных бассейнов и вопросах формирования соляных толщ. — Геол. и геофиз., 1961, № 1, 3—15.
- Adams L. H. The freezing point — solubility curves of hydrates and other compounds under pressure. Amer. J. Science, XXXV — A, 1—18, 1938.
- Anderson M. S., Keyes M. G., Cromer G. W. Soluble material in soils in relation to their classification and general fertility. U.S. Dept., Agr. Techn. Bull., 813, 1942.
- Athy L. F. Compaction and oil migration. Am. Assoc. Petroleum Geologists, Bull., 14, N 1, 25—35, 1930.
- Barger G. A. A microscopical method of determining molecular weights. Journ. Chem. Soc., 85, P. 1, 286, 1904.
- Bloksma G. J. The diffusion of sodium and iodide ions and of urea in clay pastes. Journ. of Colloid Sc., 12, 40—52, 1957.
- Bredehoeft J. D., Blyth C. R., White W. A., Maxey G. B. Possible mechanism for concentration of brines in subsurface formations. Bull. Am. Assoc. Petrol. geol., 47, № 2, 257—269, 1963.
- Briggs L. J., McLane J. W. The moisture equivalent of soils. U. S. Department of agriculture. Bureau of soils, Bull. № 45, 1—23, 1907.
- Briggs L. J., Schatz H. L. The relative wilting coefficients for different plants. Botan. Gaz., 53, 229—235, 1912.
- Briggs L. J., Schantz H. L. The water requirement of plants. U.S. Dep. of Agric. Bur. of plant industry, Bull. 284—285, 1913.
- Burd J. S., Martin J. C. Water displacement of soils and the soil solution. Journ. Agr. Sci., 13, 265—295, 1923.
- Burgess P. S. The soil solution, extracted by Lipman's direct-pressure method, compared with 1:5 water extracts. Soil Sci., 14, № 3, 191—212, 1922.
- Cameron F. K. The soil solution. The nutrient medium for plant growth. Easton, Pa., 1911.
- Chilingar G. V., Knight L. Relationship between pressure and moisture content of kaolinit, illite and montmorillonite clays. Bull. Amer. assoc. petrol. geologists, 44, № 1, 101—106, 1960.
- Chilingar G. V., Rieke H., Robertson J. Relationship between high overburden pressures and moisture content of halloysite and dickite clays. Geol. Soc. of America Bull., 74, 1041—1048, 1963.
- Chilingar G. V., Rieke H. H. Some data on squeezing of water out of muds. The Compass of Sigma Gamma Epsilon, 43, № 2, 104—8, 1966a.
- Chilingar G. V., Rieke H. H. Algunos Datos Sobre el Exprimido de los Lados. Ingenieria Petrolera, 6, № 9, 31—34, 1966b.
- Chilingar G. V., Rieke H. H. Data on consolidation of fine grained sediments. Journal of Sedimentary Petrology, 38, № 3, 811—816, 1968.
- Clark N. A., Collins E. R. Soil Science, 24, № 6, 453, 1927.
- Coleman N. T., Williams D. E., Nielsen T. R., Jenny H. The validity of interpretation of potentiometrically measured soil pH. Soil Sc. Soc. Am., Proc., 15, 106—107, 1950.
- Conrad J. P., Probsting E. L., McKinnon L. R. Equipment and procedure for obtaining the displaced soil solution. Soil Sci., 29, 5, 323, 1930.
- Davis L. E., Significance of Donnan equilibria for soil colloidal systems. Soil Sci., 54, 199—219, 1942.
- Degens E. T., Chilingar G. V. Diagenesis of subsurface waters. «Diagenesis in sediments», 477—502. G. Larsen, G. V. Chilingar (Ed.), Amsterdam, 1967.
- De Sitter L. U. Diagenesis of oil-field brines. Bull. Amer. Assoc. Petrol., Geol., 31, № 11, 2030—40, 1947.
- Dickey P. A., Shriram C. R., Paine W. R. Abnormal pressures in deep wells of southwestern Louisiana. Science, 160, 609—615, 1968.
- Donnan F. G. Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale. Z. Elektrochemie, 17, 572, 1911.
- Donnan F. G. Theorie der Gleichgewichtszionenverteilung bei einem Gelsystem mit veränderliches Mizellenverteilung. Koll. Z., 51, H. 1, 24—27, 1930.
- Duke F. R. Colorimetric determination of alcohols. Ind. Eng. Chem., An. Ed., 17, 572—573, 1945.
- Engelhardt W. Zum Chemismus der Porenlosungen der Sedimente. Geol. Inst. Univ. Uppsala Bull., 40, 189—204, 1961.
- Engelhardt W., Gaida K. H. Concentration changes of pore solution 919—930.— during the compaction of clay sediments. J. Sediment. Petrology, 33, № 4, 1963.

- Engelhardt W. Interstitial solutions and diagenesis in sediments. 2. «Diagenesis in sediments», 503—21. G. Larsen, G. V. Chilingar (Ed.), Amsterdam, 1967.
- Emery K. O., Rittenberg S. C. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of soil. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, **36**, 735—806, 1952.
- Erschler B. Über die Grenzen der Anwendung der Ultrafiltration zum Nachweis des Kolloiden Zustandes. *Kolloid-Zeitschr.*, **68**, 289—298, 1934.
- Falconer R. J., Mattson S. The laws of colloidal behavior. XIII. Osmotic imbibition. *Soil. Sci.*, **36**, № 4, 1933.
- Geller A. Über das Verhalten verschiedener Minerale der Salzlager bei hohen Drucken und wechselnden Temperaturen. *Z. f. Kristallographie*, **60**, 415—472, 1924.
- Gibson R. On the effect of pressure on the solubility of solids in liquids. *Amer. J. Science*, XXXY—A, 49—69, 1938.
- Glueckauf E. Sea water desalination perspective. *Nature*, 211, № 5055, 1227—30, 1966.
- Hartmann M. An apparatus for the recovery of interstitial water from recent sediments. *Deep-Sea Research*, **12**, 225—6, 1965.
- Haugard G. Über die Anwendbarkeit der Glaselektroden zur pH-Messung in biologischen Flüssigkeiten. *Biochem. Zeitschr.*, **274**, H. 3—4, 231, 1934.
- Hedberg H. D. Gravitational compaction of clays and shales. *Am. Jour., Sci.*, 5th ser. **31**, 241—287, 1936.
- Hibbard P. L. Comparison of the soil solution by displacement method and the water extract of alkali soil. *Soil Sci.*, **16**, 465—471, 1923.
- Hoagland D. R., Martin J. C., Stewart G. R. Relation of the soil solution to the soil extract. *Journ. Agr. Res.*, **20**, 381—395, 1920.
- Husted R. F., Low P. F. Ion diffusion in bentonite. *Soil. Sci.*, **77**, № 5, 343—353, 1954.
- Jenny H., Nielsen T. R., Coleman N. T., Williams D. E. Concerning the measurements of pH, ion activities and membrane potentials in colloidal systems. *Science*, **112**, № 2902, 164—167, 1950.
- Johnson J. S., Dresner L., Kraus K. A. Hyperfiltration (reverse osmosis): in Spiegler K. S. (Ed.), *Principles of desalination*, v. 2, Ch. 8, 346—439, 1966.
- Joides (Joint Oceanographic Institutions Deep Earth Sampling Program), Ocean drilling on the continental margin, *Science*, **150**, 709—716, 1965.
- Kullenberg B., Fromm O. E. Nya forsök att upphämta langa sedimentprofiler från havsbotten. *Geol. Foren. Fornhandl. B.* **66**, H. 3, 501—510, 1944.
- Kullenberg B. Deep-sea coring. Reports of Swedish Deep-Sea expedition 1947—1948, IV, № 2, 37—96, 1951.
- Kullenberg B. The salinity of the water contained in marine sediments. *Goteborgs Kgl. Vetenskaps och Vitterhets-Samhälles Handlingar. Ser. B.* **6**, № 6, 1—38, 1952.
- Kullenberg B. On the presence of sea water in Baltic ice-lace. *Tellus*, **6**, № 3, 221—228, 1954.
- Lane A. C. Mine waters and their field assay. *Geol. Soc. America Bull.* **19**, 501—12, 1909.
- Lipman C. B. A new method of extracting the soil solution. *Univ. Cal. Pub. Agr., Sci.*, **3**, № 7, 131—134, 1918.
- Loosjes R. pH-metingen in suspensies. *Chem. Weekblad*, **46**, 902, 1950.
- Loosjes R. Die pH-Messung in Suspensionen. *Z. anal. Chem.*, **135**, № 3, 219, 1952.
- Manheim F. T. Distribution of interstitial salts in drill cores from the bottom of the Atlantic Ocean off Florida. 2nd Intern. Oceanographic Congr., Moscow, Abstracts of Papers 238, 1966a.
- Manheim F. T. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. *U. S. Geol. Surv. Profess. Papers* 550—C, 256—261, 1966 b.
- Manheim F. T. Evidence for submarine discharge of water on the Atlantic continental slope of the southern United States. *Trans. New York Academy of Science, Ser. II*, **29**, № 7, 839—853, 1967.
- Manheim F. T. Disposable syring techniques for obtaining small quantities of pore water from unconsolidated sediments. *Journ. of Sedimentary Petrology*, 666—8, 1968.
- Manheim F. T., Horn M. K. Composition of deeper subsurface waters along the Atlantic continental margin. *Southeastern geology*, **9**, № 4, 215—236, 1968.
- Manheim F. T., Bischoff J. L. Geochemistry of pore waters from Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern gulf of Mexico. *Chem. Geol.*, **4**, 63—82, 1969.
- Marschall C. E. Comments. *Soil Sc. Soc. Amer., Proc.*, **15**, 110—111, 1950.
- Marschall C. E. Measurements in colloidal systems. *Science*, **113**, 43—44, 1951.
- Marschall C. E. Potentiometric measurements in colloidal systems. *Science*, **115**, 361—362, 1952.
- Marschall C. E. Further brief comments. *Soil. Sc. Soc. of Amer., Proc.*, **17**, 221—222, 1953.

- Marschall C. E. A critical review of the two preceding papers. *Soil Sc. Soc. of Amer., Proc.*, **17**, 218—220, 1953.
- McBain J. W., Stuewer R. F. Ultrafiltration through cellophane of porosity adjusted between colloidal and molecular dimensions. *J. Phys. Chem.*, **40**, 1157—1168, 1936.
- McKelvey J. G., Spiegler K. S., Wyllie M. R. J. Salt filtering by ion-exchange grains and membranes. *J. phys. Chem.*, **61**, № 2, 174—8, 1957.
- McKelvey J. G., Spiegler K. S., Wyllie M. R. J. Ultrafiltration of salt solutions through ion exchange membranes, *Chem. Eng. Progress, Symposium Series*, **55**, № 24, 199—208, 1959.
- McKelvey J. G., Milne J. H. The flow of salt solutions through compacted clay. «Clay and clay minerals», **9**, 248—59, Pergamon Press, 1962.
- Meade R. H. Removal of water and rearrangement of particles during the compaction of clayey sediments — review. *Geol. survey prof. paper* 497—B, 1964.
- Meade R. H. Factors influencing the early stages of the compaction of clays and sands — review. *J. of Sediment. Petrolog.*, **36**, № 4, 1085—1101, 1966.
- Milne J. H., McKelvey J. G., Trump P. Semi-permeability of bentonite membranes to brines. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, **48**, № 1, 103—105, 1964.
- Mokaydy R. S., Low P. S. Simultaneous transport of water and salt through clays: Transport mechanisms. *Soil Science*, **105**, 112—131, 1968.
- Morgan J. F. The soil solution obtained by the oil pressure method. *Michigan Exp., St., Techn. Bull.*, **28**, 1917. *Soil Sci.*, **3**, № 6, 531—545, 1917.
- Mulwani B. T., Pollard A. G. The practical significance of soil solution studies. *Indian Journ. Agr. Sci.*, **9**, 474—502, 1939.
- Mulwani B. T. Soil solutions studies in irrigation practices. Special reference to alkaline and saline soils. *Chem., Abstr.*, **36**, 6723, 1942.
- Newitt D. M. The desing of vesels to withstend high internal pressures. *Industrial Chemist*, **12**, № 136, 235—238, 1936.
- Northup Z. The true soil Solution. *Science*, **47**, 638—639, 1918.
- Olmstead L. B. Some moisture relations of the soils from the erosion experiment stations. *U. S. Dept. Agric., Techn. Bull.* № 562, 1937.
- Overbeek J. Th. G. Donnan—e. m. f. and suspension effect. *J. Colloid Sci.*, **8**, № 6, 593—605, 1953.
- Overstreet R., Babcock K. L. Commentary on Activities and Donnan Effects. *International Congress of Soil Science*, Paris, 1956.
- Parker F. W. Methods of studying the concentration and composition of soil solution. *Soil Sci.*, **XII**, 209, 1921.
- Pauli W. Some relations between electro-chemical behaviour and the structure of colloids. *Trans. Faraday soc.*, **31**, p. 1, 11—27, 1935.
- Peech M., McDevit W. F. Comments. *Soil Sc. Soc. Amer., Proc.* **15**, 112—114, 1950.
- Pommer A. M. Glass electrodes for soil waters and soil suspensions. In: «Glass electrodes for hydrogen and other cations». Ed. G. Eisenman, pp. 387—407, New York, 1967.
- Poulter T. C. A glass window mounting for withstanding pressures of 3000 atm. *Phys. Rev.*, **35**, 297, 1930.
- Procter H. R., Wilson J. A. *Journ. chem. Soc.*, **109**, 307, 1916.
- Pungor E. Theory and application of anion selective membrane electrodes. *Analyt. Chem.*, **39**, № 13, A 28—45, 1967.
- Rader L. F. Displacement method for sampling the solution phase of mixed fertilizers. *Anal. Chem.*, **19**, 4, 229, 1947.
- Ramman E., März S., Bauer H. *Intern. Mit Bodenk.*, **B. 6**, 27, 1916 (*Chem. Abstr.*, v. 11, p. 3078).
- Reitmeier R. F., Richards L. A. Reliability of the pressure membrane method for extraction of soil solution. *Soil Sci.*, **57**, 119—135, 1944.
- Reitmeier R. F. Effect of moisture content on the dissolved and exchangeable ions of soie of arid region. *Soil Sci.*, **61**, 3, 195—214, 1946.
- Riedel W. R., Ladd H. S., Tracey J. I., Bramlette M. N. Preliminary drilling phase of Mohole Project. II. Summary of coring operations (Guadalupe Site). *Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, **45**, 1793—1798, 1961.
- Richards L. A. A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Sci.* **51**, 377—386, 1941.
- Richards L. A., Weaver L. R. Fifteen-atmosphere percentage as related to the permanent-wilting percentage. *Soil Science*, **56**, 331—339, 1943.
- Rieke H. H., Chilingar G. V., Robertson J. O. High-pressure (up to 500000 psi) compaction studies on various clays. *Intern. Geol. Congress*, 22 Session. India. 1964.
- Rittenberg S. C., Emery K. O. et all. Biogeochemistry of sediments in experimental Mochole. *J. of Sedimentary Petrology*, **33**, № 1, 140—172, 1963.

- Rittenhouse G. Discussion of Bredenhoeft and others, 1963. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 48, № 2, 234—236, 1964.
- Russel W. L. Subsurface concentration of chloride brines. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 17, № 10, 1213—1228, 1933.
- Shepard F. P., Moore D. G. Central Texas coast sedimentation. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 39, 1463—1593, 1965.
- Schloesing Th. Sur l'analyse des principes soluble de la terre vegetable. *Comp. Rend. Acad. Sci (Paris)*, 63, 1007, 1866.
- Schofield R. K. The pF of water in soil. *Soil Sci. 3—d Internat. Congress Trans.*, 2, 37—48, 1935.
- Scholl D. W. Techniques for removing interstitial water from coarse grained sediments for chemical analysis. *Sedimentology*, 2, 156—163, 1963.
- Shereshevsky J. L. Vapour pressure in small capillaries. *Journ Amer. Chem. Soc.*, 50, 2966, 1928.
- Siever R., Garrels R. M., Kanwisher J., Berner R. A. Interstitial waters of recent marine muds off Cape Cod. *Science*, 134, 1071—2, 1961.
- Siever R. A squeezer for extracting interstitial water. *J. of Sed. Petrology*, 32, 329—331, 1962.
- Spigler K. S. (ed.). *Principles of Desalination*. Academic Press, London, 1966.
- Stamberger P. The method of purifying and concentrating colloidal dispersions by electrodecantation. *J. Colloid Sci.*, 1, 93—103, 1946.
- Swarzenski W. V. Determination of chloride in water from core samples. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 43, 1995—8, 1959.
- Tamman G. Die abhängigkeit des Schmelzpunktes beim Glaubersalz vom Druck. *Z. f. phys. Chemie*, 46, 818—826, 1903.
- Tamman G. Über die Schmelzkurven einiger Salzhydrate. *Z. anorg. u. allg. Chemie*, 179, H. 1—3, 186—192, 1929.
- Trautman S., Ambard L. Ultra-filtration et electrostriction. *J. Cim. phys.*, 49, 220—5, 1952.
- Unmack A. Kongelige Veternaer-Landbohojskole Aarskr., 19—43, 1933.
- Van Suchtelen. Methode zur gewinnung der natürlichen Bodenlösungen. *Journ. Landw.*, 60, 369—370, 1912.
- Van Tuyl F. M., Beekstrom R. C. The Effect of Pressure on the Migration and Accumulation of Petroleum. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 10, № 10, 917—930, 1926.
- Van Zyl Y. P. Über die Bodenlösung, ihre gewinnung, zusammensetzung und anwendung bei der Schlämmanalyse. *Jurn. f. Landwirtschaft*, H. 111, 201, 1916.
- Weiss A., Fahn R., Hofmann U. Nachweis der Gerüststruktur in thixotropen Gelen. *Naturwissenschaften*, 39, 351—352, 1952.
- Weiler J. M. Compaction of Sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 43, № 2, 273—310, 1959.
- White L. M., Ross W. H. Effect of various grades of fertilizers on the salt content of the soil solution. *Journ. of Agr. Res.*, 59, № 2, 81—100, 1939.
- White D. E. Saline waters of sedimentary rocks. *Fluids in subsurface environments — a symposium, memoir № 4*, 342—366, 1965.
- Wheaton R. M., Bauman W. C. «Ion Exclusion». *Ind. Eng. Chem.*, 45, 228, 1953.
- Whitman A., Diffusion in ore genesis. *Economic Geology*, 23, 473—488, 1928.
- Wiegner G., Pallmann H. *Verh. II Kom. International Bodenkundl. Gesellschaft.*, Budapest, Teil B, 92, 1929.
- Zobell C. E. Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 30, № 4, 477—513, 1946.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
<i>Глава I. Общая характеристика горных, почвенных и иловых растворов .</i>	<i>5</i>
<i>Глава II. Методы выделения горных, почвенных и иловых растворов . .</i>	<i>12</i>
Выделение растворов отжиманием	13
Аппаратура для отпрессовывания растворов при высоких давлениях .	15
Приборы для отпрессовывания растворов	17
Техника отпрессовывания растворов	21
Приборы для определения зависимости влажности от давления отпрессовывания	26
Выделение растворов методом центрифугирования	29
Выделение растворов методом замещения жидкостью	30
О методах анализа растворов	37
<i>Глава III. Физико-химические явления, связанные с выделением горных, почвенных и иловых растворов</i>	<i>40</i>
Зависимость влажности от давления отпрессовывания	42
Оценка условий отжимания растворов из осадочных пород в природной обстановке	51
Изменение состава растворов при отжимании из гелей	55
Электрохимические явления, возникающие при седиментации суспензий и при отпрессовывании растворов из гелей	72
Термодинамические условия равновесия ионов в отстоявшейся суспензии	75
Суспензионный эффект при измерениях pH	77
Применение стеклянных электродов с натривой функцией для исследования суспензионного эффекта	82
Фазовые потенциалы, возникающие при отпрессовывании растворов	86
Значение мембранного равновесия в реальных системах	88
О роли фильтрационного эффекта	90
Влияние давления на состояние равновесий	99
<i>Глава IV. Исследование горных растворов</i>	<i>104</i>
Практические возможности исследования горных растворов в породах с малой влажностью	109
Горные растворы района Кавказских минеральных вод	115
Горные растворы района строительства Волжской им. XXII съезда КПСС ГЭС.	135
Состав горных растворов и вод из скважин	138
Окислительно-восстановительное состояние горных пород	146
Горные растворы нефтяных месторождений Селли и Гаши в Дагестане	155
О стратификации горных растворов	162
О роли гравитационного фактора в формировании состава подземных вод	169
О возможности оценки солености древних бассейнов осадконакопления	173

Глава V. Обзор работ по исследованию почвенных и иловых растворов	.183
Почвенные растворы	.184
Иловые растворы	.193
Заключение	.198
Литература	.202

Петр Алексеевич Крюков

ГОРНЫЕ, ПОЧВЕННЫЕ И ИЛОВЫЕ РАСТВОРЫ

Ответственный редактор

Александр Павлович Виноградов

Редактор **Н. Г. Рязанова**

Обложка художника **Н. А. Савельевой**

Художественный редактор **В. И. Шумаков**

Технический редактор **Т. К. Овчинникова**

Сдано в набор 20 августа 1970 г. Подписано к печати 22 апреля 1971 г. МН 02624.
 Формат бумаги 70×108, 13,75 19,2 усл. печ. л., 18,6 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз.
 Заказ 111 Цена 2 р. 06 коп.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. Новосибирск-99, Советская, 18.

Отпечатано с матриц, изготовленных на Саратовском ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинате Росглавополиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров РСФСР, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59, 4-типографией издательства «Наука». Новосибирск-77. Станиславского, 25.