

А. ПОНИЗОВСКИЙ

**СОЛЯНЫЕ РЕСУРСЫ  
К Р Ы М А**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «КРЫМ»  
Симферополь · 1965

## О Т А В Т О Р А

В Программе Коммунистической партии Советского Союза одно из главных мест в создании материально-технической базы коммунизма отводится всемерной химизации страны. В этой связи большое значение имеет освоение новых источников сырья.

В Крыму к ним относятся соляные водоемы, месторождения нефти, газа и железных руд.

Степень освоенности крымских соляных водоемов долгое время оставалась ничтожной по сравнению с возможностями. В настоящее время Сиваш, где заключены практически неисчерпаемые запасы солей натрия, магния, брома и других химических элементов, становится главной сырьевой базой для развития крупной химической промышленности.

В ближайшие годы на основе комплексной переработки сивашских рассолов будет организовано получение по меньшей мере тридцати новых химических продуктов.

После реконструкции перекопский завод, куда подведена рапа Сиваша, станет крупным поставщиком брома и бромпроизводных, теплоизоляционных материалов типа ньювель и совелит, веществ для производства полиэтилена, искусственного волокна, ядохимикатов для сельского хозяйства, строительного гипса и др. На сакском заводе скоро начнется производство рапной окиси магния — огнеупорного порошка, необходимого нашей металлургии, и совелита.

С освоением соляных ресурсов Южного Сиваша откроется еще одна замечательная страница развития нашей химии. Одним словом, Крым в ближайшие годы станет областью крупного химического производства.

Для решения практических вопросов назрела необходимость

в обобщении материалов исследований крымских соляных водоемов, которые проведены различными научными учреждениями и экспедициями. В этих исследованиях принимал участие и автор настоящей работы.

Большое значение для обобщения используемых в этой книге материалов имели ценные указания крупнейшего исследователя Крыма в области химии профессора П. Т. Данильченко, совместно с которым автор работал над некоторыми разделами рукописи и опубликовал несколько работ по исследуемым проблемам.

Автор выражает благодарность товарищам П. М. Фурман, В. Л. Каминской, Е. П. Мелешко, принимавшим участие в химических исследованиях рассолов.

Настоящая работа прочитана в рукописи и одобрена доктором химических наук А. Г. Бергманом, доктором геолого-минералогических наук А. И. Дзенс-Литовским, доктором технических наук В. И. Ксензенко, кандидатом химических наук С. Н. Ставровым, которые сделали ряд весьма ценных замечаний и помогли автору в подготовке книги к изданию.

## ВВЕДЕНИЕ

Соляные водоемы были одними из первых месторождений полезных ископаемых, которые начали осваиваться в Крыму еще до нашей эры. Самосадочная соль добывалась здесь в летние месяцы и была предметом торговли с приезжающими купцами, вывозилась даже за границу.

Добыча поваренной соли получила в Крыму особенное развитие в XIX столетии, после постройки железной дороги, соединившей Крым с центральными областями страны (1875 г.). В течение короткого времени на соляных озерах и, главным образом, на Сиваше возникли сотни новых промыслов. На большинстве из них были построены бассейны.

Благодаря этому производство соли в Крыму выросло до 300 тысяч тонн в год, что составляло в ту пору почти 40% всей соли, добываемой в России.

В 1876—1881 гг. в Донбассе были открыты крупные месторождения каменной соли. Садочная соль Крыма не могла выдержать конкуренции с дешевой каменной солью, и в начале XX столетия крымская соляная промышленность начала приходить в упадок.

Во время первой мировой войны, когда империалистические державы стали усиленно производить химические средства нападения, а растущее самолетостроение требовало металлического магния, в Крыму, впервые в России, было организовано производство брома и хлористого магния из маточных рассолов Сакского озера. С этого времени крымская соляная промышленность получила новую направленность.

После Великой Октябрьской социалистической революции эта отрасль промышленности стала в Крыму одной из ведущих. На сакском заводе значительно расширилось производство

брома и хлористого магния. Одновременно там начали получать окись, карбонаты и сульфат магния, бромпроизводные и другие продукты. В 1934 г. был построен второй в СССР бромный завод на базе рассолов перекопских хлормagneзиевых озер.

Потребности народного хозяйства страны в продуктах переработки соляных рассолов поставили на повестку дня освоение новых, более крупных месторождений. В качестве такой сырьевой базы было предложено освоить Сиваш с его практически неограниченными запасами солей.

Вопрос об освоении Сиваша вырос в самостоятельную проблему, решение которой в настоящее время поставлено на практические рельсы. В Красноперекопске заканчивается реконструкция цехов по производству из сивашских рассолов брома и бромпроизводных, рапной окиси магния реактивных квалификаций, магнезиально-асбестовых теплоизоляционных материалов типа ньювель и совелит, строительного гипса, жидкой углекислоты. Ведутся изыскательские и проектные работы для сооружения крупного соляного промысла на базе обезбромленной и демагнетизированной рапы перекопского завода. Одновременно начаты предпроектные работы по освоению Южного Сиваша и строительству на его базе завода по получению рапной окиси магния для производства магнезитовых огнеупоров.

Изучение соляных водоемов Крыма велось параллельно их освоению. В связи с потребностями промышленности соляные озера привлекали внимание крупнейших ученых страны. Исследованиями соляных озер Крыма занимались в разное время академики Н. С. Курнаков, И. А. Каблуков, Е. С. Бурксер, профессора П. Т. Данильченко, В. П. Ильинский, В. И. Николаев, А. И. Дзенс-Литовский, А. Ф. Сагайдачный, М. И. Равич, М. Г. Валяшко, С. А. Шукарев, инженеры Л. Першке, Д. И. Сапирштейн, В. М. Филиппео, М. П. Боженко и др.

Результаты их исследований, опубликованные в печати, приведены в списке литературы, который помещен в конце настоящего издания.

Из работ по изучению соляных озер Крыма особенный интерес представляют химические исследования Фр. Гебеля (1833) и Хр. Гассхагена (1850, 1858), а также появившиеся во второй половине XIX столетия работы И. Комарова (1858), А. Коншина (1877), В. Гаркема (1891, 1897), в которых освещены перспективы хозяйственного использования крымских озер для соледобычи.

В эти же годы Л. Першке в своих трех обстоятельных исследованиях рассмотрел вопросы происхождения Сиваша и Перекопских озер, генезиса рассолов и пути их рационального использования. Он писал: «Сиваш, без всякого сомнения, в будущем приобретет громадное значение в соляной промышленности, в особенности восточная его половина».

В 1896 г. Н. С. Курнаковым исследован химический состав рапы крымских соляных озер и впервые намечены принципы классификации природных рассолов.

Впоследствии Н. С. Курнаков в течение почти 40 лет занимался соляными ресурсами Крыма, привлекая к их изучению своих многочисленных учеников. Ими решены вопросы метаморфизации и классификации рассолов, кристаллизации солей в природных условиях, изучены годовые циклы соляных озер и процессы формирования донных отложений.

Одновременно акад. Н. С. Курнаковым на крымских материалах разрабатывались вопросы приложения физико-химического анализа к изучению водно-солевых равновесий. Эти работы явились теоретической основой получения солей из сложных солевых растворов. Параллельно исследования соляных озер проводились по широкой программе в Крымской соляной станции и вузах Крыма. Они включали изучение гидрохимии и физико-химии рассолов и технологии их переработки. Эти работы связаны с именами В. П. Ильинского, П. Т. Данильченко, М. И. Равича, В. М. Филиппео, Д. И. Сапирштейна, А. Ф. Сагайдачного, М. П. Боженко, Л. М. Койфмана, Б. А. Шойхета, С. И. Яворского, Н. О. Эверта и др. Плодотворные работы Крымской соляной станции по испарению рассолов и получению различных солей обобщены В. П. Ильинским (1948, 1948а).

Отдельно следует отметить исследования П. Т. Данильченко (1927, 1954), который на основании глубокого изучения химического состава воды Черного моря, рассолов озер и пресных вод объяснил генезис сероводорода в анаэробной среде в глубинах моря и установил общие закономерности изменения щелочности в гидросфере. Большое методическое значение имеют исследования П. Т. Данильченко по гидрохимии Донузлавского озера (1932).

В послевоенные годы, в связи с решением проблемы комплексного использования сивашских рассолов, изучение Сиваша проводилось в Крымской лаборатории Государственного института прикладной химии (ГИПХ).

Крупные работы выполнены в Крымском геологическом

отделении (1946—1948 гг.), Крымском филиале АН СССР и Институте минеральных ресурсов АН УССР (1948—1960 гг.), Крымском филиале Государственного научно-исследовательского института строительных материалов и изделий (начиная с 1960 г.). В этой книге обобщены результаты указанных исследований. Она написана на основании работ автора на соляных водоемах, начиная с 1946 г.

В книге использованы и обобщены фондовые материалы Крымской лаборатории ГИПХ и литературные данные по гидрологии и физико-химии соляных водоемов, что разрешило сделать более широкие выводы теоретического и практического характера для освоения соляных ресурсов Крыма.

## Глава I

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОЛЯНЫХ ВОДОЕМОВ КРЫМА

От низовья Дуная до Забайкалья протянулась огромная полоса соляных озер. Ее западное крыло захватывает территорию Крымского полуострова, где известны свыше пятидесяти соляных водоемов, различных по химическому составу рассолов и генезису. Они распределяются группами вдоль берегов полуострова и занимают часть Евпаторийско-Сакского и Тарханкутского плато, обширные районы Западного Присивашья и Керченского полуострова.

Одним из наиболее крупных и перспективных в промышленном отношении соляных водоемов является Сиваш. Он представляет собой обширный залив Азовского моря, и благодаря постоянной связи с морем запасы солей в нем практически неисчерпаемы.

#### ТИПЫ СОЛЯНЫХ ВОДОЕМОВ

Соляные водоемы Крыма в зависимости от их большей или меньшей связи с морем и преобладающего питания морской водой или водой поверхностного и подземного стока делятся на две большие генетические группы\*.

**1. Континентальные водоемы**, питающиеся водами поверхностного и подземного стока. Сюда относятся озера Перекопской и частично Керченской групп — Марфовка, Ачи, Карач и др. Последние называются колями и представляют собой котловины,

---

\* А. И. Дзенс-Литовский (1936, 1946, 1962).

выработанные потоками воды, сильными ветрами, а также в результате провалов и просадок участков суши.

**2. Морские водоемы**, в питании которых, кроме вод поверхностного и грунтового стока, имеет значение море. В этой группе водоемов можно выделить две подгруппы. Первая включает лиманы и заливы, сохранившие сообщение с морем в виде протоков или «гирл», как, например, Сиваш. Ко второй относятся озера, отделенные от моря сплошными пересыпями, через которые происходит слабая фильтрация морской воды в озерные котловины. Морские воды в штормовую погоду могут прорываться через пересыпи. Эта подгруппа охватывает большинство озер Крыма.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ СОЛЯНЫХ ВОДОЕМОВ

Геология развития соляных водоемов тесно связана с четвертичной историей степного Крыма, Азово-Черноморского побережья и Черного моря.

В геологическом строении побережий и ложбин соляных озер Крыма участвуют плиоценовые и четвертичные отложения. Четвертичный возраст имеют континентальные суглинки, морские, лиманно-морские и аллювиальные отложения.

Под четвертичными отложениями залегают верхне-плиоценовые красно-бурые континентальные скифские глины, куяльницкие и киммерийские лагунно-морские серо-зеленые пески с прослоями глины, а в основании толщи — понтические ракушечные известняки.

Четвертичные отложения озерных котловин и побережий очень разнообразны. Наиболее распространены среди них лесовидные суглинки с карбонатными и гипсовыми включениями.

На побережье Восточного Присивашья и озер Евпаторийского побережья суглинки переслаиваются галечниками и лесками, принесенными водными потоками из горного Крыма.

Нижний слой суглинков вместе с погребенной почвой или горизонтом галечника лежит на красно-бурых глинах. Эти породы относятся к плиоцену, а верхние слои серых суглинков — к четвертичным отложениям.

Морские и лиманно-морские четвертичные отложения по берегам Западного Сиваша представлены илстыми темно-серыми глинами. На большей части побережья Сиваша верхнечетвертичные лиманно-морские отложения залегают ниже уровня моря. Верхнеплиоценовые отложения в степном Крыму подстилают лиманно-морские четвертичные глины.

А. И. Дзенс-Литовский (1957) считает, что всю толщу лиманных и морских осадков, выполняющих ложбины лиманов и соляных озер Азово-Черноморского побережья и степного Крыма, можно отнести к самому концу послеледникового периода, когда происходило опускание всего побережья и вторжение морской воды в устья рек и балок. Морские воды поднимались по долинам балок и рек, затопляя их и образуя многочисленные узкие, но длинные и глубокие заливы и бухты. Впоследствии эти заливы и бухты благодаря выравнивающей деятельности морских волн начинают отшнуровываться косами и пересыпями, превращаясь в закрытые и полузакрытые водоемы — озера, лиманы и заливы.

Таким образом, лиманы и озера представляют не затопленные устья, а нижние течения рек, так как все они за пересыпями имеют подводное продолжение русел по дну Черного моря. Некоторые же водоемы образовались из затопленных балок, которые тоже продолжают по морскому дну.

В конце древнечерноморского времени многие лиманы и озера, по всей вероятности, уже отделились и благодаря засушливому климату подверглись сильному усыханию. Концентрация солей в заполнявшем их растворе увеличивалась, а уровень воды по сравнению с морским понижался. Еще недавно озер, лиманов и заливов в Крыму было значительно больше. Некоторые из них, на которых существовали соляные промыслы, уже пересохла.

В свое время эти водоемы вдавались глубоко в сушу, о чем свидетельствуют как широкие площади солончаков в верховьях лиманов с морской фауной, так и береговые древние уступы, тянущиеся от моря к озерам.

Небольшие глубины озерных котловин, расположенных в краевых частях крымской равнины, и малообильное поступление питающих их подземных и грунтовых вод в климатических условиях степного Крыма способствуют концентрированию солей.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

По химическому составу рассолов соляные озера Крыма можно разделить на два класса:

**1. Озера первого класса.** Солевая масса рассолов этих озер включает, главным образом, хлористый натрий, калий и магний, серноокислый магний и кальций. Коэффициент метаморфизации их характеризуется отношением серноокислого магния к

хлористому магнию  $K = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ , называемым коэффициентом

Н. С. Курнакова.

Величина этого коэффициента для рассолов крымских водоемов колеблется в пределах 0,03—1,21.

Рассолы некоторых озер этого класса сильно обогащены сульфатами. Солевой комплекс их включает хлористый натрий, сульфаты натрия, магния и кальция. Характерный коэффициент

для рассолов этих озер  $K = \frac{Na_2SO_4}{MgCO_3}$  достигает значения 0,39.

**2. Озера второго класса.** В солевой массе рассолов этих озер преобладают хлориды натрия, магния и кальция. Из сернокислых солей в них присутствует только гипс. Степень метаморфизации озер второго класса характеризуется отношением

$K = \frac{CaCl_2}{MgCl_2}$ , величина которого для рассолов озер Крыма

имеет значение 0,04—0,33.

При изучении общего распределения рассолов по химическому составу было определено, что подавляющее число соляных водоемов Крыма относится к первому классу с коэффициентом

метаморфизации  $K = \frac{Mg SO_4}{MgCl_2} = 0,6—0,8$ . Вместе с тем, среди озер

этой группы встречаются метаморфизованные озера со значением коэффициента метаморфизации, равным 0,03—0,25, а также озера, имеющие коэффициент метаморфизации, близкий к единице и выше. Пониженный коэффициент метаморфизации характерен для тех озер Крыма, которые утратили связь с морем, и процесс соленакопления осуществляется в них за счет поступления подземных вод, обедненных сернокислым магнием (оз. Керлеутское, Чайка, Пусурман, входящие в Перекопскую группу), а также для озер, имеющих слабый водообмен с морем (оз. Узунларское и Акташское Керченской группы). В рассолах этих озер потеря сульфатного иона, происходящая за счет взаимодействия рассолов с почвенными частицами, не полностью компенсируется притоком морских вод.

Сульфатные озера представлены в Крыму колями (Марфовка, Ачи, Карач и др.), расположенными в центральной части Керченского полуострова. Процесс соленакопления в них происходит за счет выщелачивания солей из окружающих третичных глин, богатых сульфатами (см. главу «Керченская группа соляных озер»).

Высокий коэффициент метаморфизации рассолов (выше океанского, равного 0,67) некоторых озер Евпаторийской группы связан с обогащением рапы сульфатами за счет подземных вод, питающих водоемы (см. главу «Евпаторийская группа соляных озер»).

Озера второго класса с рассолами хлоркальциевого типа преобладают в Перекопской группе. Кроме них, хлоркальциевый тип соленакопления известен лишь в оз. Кизыл-Яр Евпаторийской группы.

Процесс накопления хлористого кальция в этих озерах, по-видимому, связан с поступлением подземных хлоркальциевых нефтяных вод и коллоидно-химическими процессами вытеснения из поглощающего комплекса почвы ионов кальция и замены его ионом натрия (см. главу «Соляные озера Перекопской группы»).

Рассолы озер отдельных групп различаются по составу солевой массы. Для озер с коэффициентом метаморфизации, близким к океанскому, относительное содержание хлористого натрия, хлористого магния, сернокислого магния, брома, калия и других компонентов существенно не отличается от воды океана. Рассолы других озер характеризуются иными соотношениями компонентов в солевой массе.

**Хлористый натрий.** Содержание хлористого натрия в рассолах большинства крымских озер и Сиваша составляет 76—80% суммы солей.

Пониженное содержание хлористого натрия характерно для коли Марфовка и озер Старое, Сакское, Чокракское, где в прошлом велась интенсивная соледобыча.

**Хлористый магний.** Содержание хлористого магния в рассолах водоемов, генетически связанных с морем, около 10% солевого комплекса. Рассолы озер второго класса характеризуются повышенным содержанием хлористого магния (14—46%). В рассолах Старого озера в период кристаллизации хлористого натрия концентрация хлористого магния достигает 85% солевой массы.

**Сернокислый магний.** Содержание сернокислого магния в рассолах водоемов, генетически связанных с морем, составляет 6—7% суммы солей. В пониженном количестве (2—4%) сульфат магния присутствует в метаморфизованных озерах Перекопской и Керченской групп (Керлеутское, Акташское и др.).

В рассолах сульфатных озер Керченской группы (Марфовка, Ачи и др.) содержание сульфата магния достигает 17—24% суммы солей.

**Хлористый кальций.** Наличие хлористого кальция характерно для рассолов второго класса, где его содержание в сумме солей колеблется в пределах 1—8%. Повышенное содержание хлористого кальция наблюдается в рассолах Старого и Айгульского озер.

**Сульфат натрия.** Сульфат натрия обнаружен только в рассолах колеи, где содержание его колеблется в пределах 3,5—9,5% суммы солей. В летние месяцы в этих водоемах сернокислый натрий кристаллизуется в виде тенардита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Осенью и зимой — в виде мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ).

**Хлористый калий.** Содержание хлористого калия в рассолах водоемов Крыма, генетически связанных с морем, составляет около 2% суммы солей. Отношение  $\frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}}$  (коэффициент ка-

лиеносности) равно 32—37. Для рассолов континентального типа (Перекопские озера, коли Керченского полуострова) характерно низкое содержание калия. Коэффициент калиеносности для этих озер имеет значение 300—700.

**Бром.** Для подавляющего большинства соляных водоемов Крыма относительное содержание брома  $\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  равно 0,32—0,35 и не отличается от океанского. Относительное содержание брома в рассолах Перекопских озер ниже, чем в морской воде, и бромный коэффициент для них равен 0,17—0,20, редко достигает 0,30.

## Глава II

### ГИДРОЛОГИЧЕСКАЯ И КЛИМАТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИВАША

Знание гидрологического режима и условий питания водами Азовского моря через Тонкий пролив, поверхностного и подземного стока, инфильтрации азовской воды через Арабатскую стрелку, температуры и влажности воздуха, атмосферных осадков, ветрового режима, солнечной радиации, испаряемости рассолов и др. имеет весьма важное значение для решения практических вопросов, связанных с освоением Сиваша и созданием сырьевой базы для галургической промышленности.

Гидрологические наблюдения на Сиваше проводятся различными организациями в течение почти 30 лет. Наиболее крупные

работы выполнены в предвоенные годы Крымской лабораторией ГИПХ (М. П. Боженко, 1937), организовавшей стационарные наблюдения на Сиваше для изучения испаряемости рассолов и подсчета запасов солей в отдельных частях Сиваша и во всем водоеме в целом.

В послевоенные годы гидрологические исследования Восточного Сиваша были возобновлены Крымской комплексной геологической экспедицией. Работы проводили Л. И. Уваров (1947), А. П. Бисярин (1948) и автор (1953).

В 1951—1953 гг. гидрологию Западного и частично Восточного Сиваша изучали А. Шкловский, А. Тимченко, Е. Филиппова (1953). В 1962 г. гидрологические работы на Сиваше начаты Гидрометеорологической обсерваторией Черного и Азовского морей.

За период исследований изучались, главным образом, распределение солености по акватории водоема и в отдельных его частях, отметки рапы по рейке, температура и испаряемость рапы, осадки, поверхностный сток, водообмен между Сивашом и Азовским морем, составлены карты гидрохимических разрезов Сиваша и т. д.

Однако, несмотря на большой объем проведенных исследований, гидрология Сиваша в целом изучена еще недостаточно. В частности, не решены вопросы водообмена между отдельными частями Сиваша. Мало данных для прогноза возможных изменений гидрологического режима водоема при его эксплуатации (восполняемости запасов солей, влияния зарегулирования Сиваша на гидрохимический режим водоема и др.).

Водный и солевой балансы Сиваша слагаются из следующих статей прихода и расхода:

#### Приход

1. Поступление воды Азовского моря через Тонкий пролив.
2. Фильтрация азовской воды через Арабатскую стрелку.
3. Поверхностный и подземный сток бассейна Сиваша.
4. Атмосферные осадки.

#### Расход

1. Сгон рапы в Азовское море.
2. Испарения воды с акватории Сиваша.
3. Аэровынос солей.

## ПОСТУПЛЕНИЕ ВОДЫ И СОЛЕЙ ЧЕРЕЗ ТОНКИЙ, ИЛИ ГЕНИЧЕСКИЙ, ПРОЛИВ

Основным источником питания Сиваша является Азовское море. Поступление воды наблюдается, главным образом, при ветрах восточных направлений. Водообмену способствует понижение (депрессия) водной поверхности Сиваша, вызванное испарением.

В районе южнее Чонгарского полуострова среднемноголетнее понижение уровней рапы составляет около 10 см, а у основания Арабатской стрелки — около 60—70 см. При волнениях на Азовском море амплитуда колебания уровней достигает 100—150 см.

При нагонных течениях морская вода поступает через Тонкий пролив в северную часть Восточного Сиваша, откуда растекается двумя потоками — через Чонгарский пролив в Западный Сиваш и через Южный пролив (Шакалинское сужение) в Южный Сиваш. При сгонных течениях часть рапы вытекает в Азовское море.

Большое влияние на обмен водами между Сивашом и Азовским морем оказывают направление, скорость и продолжительность ветров, привнос в Сиваш атмосферных осадков и поверхностных вод в период снеготаяния и ливневых дождей, а также изменения уровня Азовского моря в районе пролива.

Нагонные течения в Сиваше преобладают над сгонными. По данным гидрометеороbservатории Черного и Азовского морей, нагон воды из Азовского моря в Сиваш колеблется в довольно широких пределах — 0,65—1,96 км<sup>3</sup> в год и сгон из Сиваша 0,06—0,43 км<sup>3</sup>. Разность между нагоном и сгоном 1,24 км<sup>3</sup>.

Если принять среднюю соленость азовской воды 1,1%, а сгонной рапы — 1,4%, то ежегодное пополнение Сиваша солями должно составлять 12—14 млн. т. Эти расчеты подтверждаются исследованиями Гидрометеороbservатории Черного и Азовского морей (Гидрологический справочник Азовского моря, 1962). По данным обсерватории, привнос солей в Сиваш составляет 18,3 млн. т и сброс в море 6,6 млн. т. Разница между приходом и расходом 11,7 млн. т. Однако многолетние наблюдения с 1933 по 1960 г. показывают, что запасы солей в Сиваше и концентрация рассолов остаются практически постоянными. Указанное количество солей, по мнению А. А. Аксенова, накапливается в донных отложениях водоема в виде растворов, пропитывающих илы.

Приведенные данные показывают, что преобладание течения из Азовского моря еще не означает осолонения Сиваша.

При работе заводов по использованию сивашской рапы поступление воды Азовского моря в Сиваш увеличится пропорционально мощности заводов, при этом поступление воды до 1,3 км<sup>3</sup> не вызовет изменения солености рассолов, т. к. поступление и испарение будут уравновешивать друг друга.

## ФИЛЬТРАЦИЯ ВОДЫ ЧЕРЕЗ АРАБАТСКУЮ СТРЕЛКУ

Геологическое строение Арабатской стрелки, сложенной в южной части из песчано-ракушечных отложений, и пониженный уровень рапы Сиваша, по сравнению с Азовским морем, позволили ряду исследователей высказать мнение о том, что фильтрация азовской воды в Сиваш достигает больших размеров. Так, Ф. А. Давыдовский (1930) считает, что коэффициент фильтрации азовской воды равен 0,21 м<sup>3</sup> в секунду на 1 км стрелки. Исходя из этих цифр в Южный Сиваш фильтрационно должно поступать ежегодно свыше 300 млн. м<sup>3</sup> воды.

Более поздними исследованиями, проведенными Л. И. Уваровым (1946) и А. П. Бисяриным (1947), найдено, что скорость фильтрации равна 0,01—0,05 см/сек. Эти цифры показывают, что фильтрация азовской воды в Сиваш через Арабатскую стрелку хотя и происходит, но не имеет практического значения для питания Сиваша.

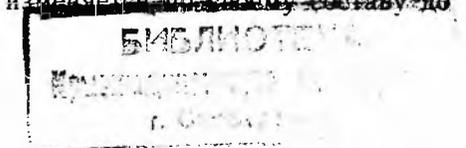
Рассмотрение фактического материала — результатов зондировочного и глубокого бурения 132 скважин в части Арабатской стрелки, примыкающей к Сивашу на всем протяжении береговой линии Южного Сиваша, а также опытов по определению фильтрации грунтов (индикаторные опыты и откачки из скважин) — показывает следующее:

1. Иловые отложения у береговых засух Сиваша, мощностью 2—5 м, выклиниваются выше уровня Азовского моря. Эти отложения представляют собой водонепроницаемый экран, препятствующий проникновению азовской воды в Сиваш.

2. Скорости фильтрации, определенные Л. И. Уваровым и А. П. Бисяриным, говорят только о водопроницаемости песков Арабатской стрелки и не могут рассматриваться в качестве довода за или против фильтрационного питания Сиваша водами Азовского моря.

3. Произведенные индикаторные опыты (с флюоресцеином) дали отрицательный ответ о движении вод из Азовского моря в сторону Сиваша.

4. Вода в скважинах, заложенных в теле Арабатской стрелки, ближе к Сивашу не изменяется по своему составу до и после



12—14-часовой откачки. Концентрация солей этой воды ниже, чем в Азовском море. По своему составу вода скважин представляет собой метаморфизованную, разбавленную инфильтрационной водой атмосферных осадков воду Азовского моря с пониженным относительным содержанием сульфат- и натрий-ионов. Это указывает на то, что воды здесь застаиваются.

В 1959—1962 гг. вопрос о взаимосвязи между рассолами Сиваша и водой Азовского моря был подвергнут повторному изучению Крымской комплексной геологической экспедицией (Е. А. Ришес и Н. В. Полякова). Эти исследования показали, что фильтрация воды Азовского моря в Сиваш осуществляется в количестве, не имеющем практического значения. Расход потока азовских вод в Южный Сиваш не превышает 7360 м<sup>3</sup> в сутки, или 115 тыс. м<sup>3</sup> в год.

Вместе с тем, гидрохимические профили, построенные по результатам трехлетнего исследования грунтовых вод Арабатской стрелки, со всей очевидностью свидетельствуют о проникновении рапы Сиваша в грунтовые воды. В пользу этого говорит характер засоленности грунтовых вод. Минерализация грунтовых вод по направлению к Сивашу возрастает, и у берега водоема она почти в 10 раз выше, чем вблизи Азовского моря. Соленость грунтовых вод нижнего слоя колеблется от 16,59 г/л у берега Азовского моря до 126,45 г/л у Сиваша, а соленость вод верхнего слоя для тех же скважин изменяется в пределах 8,69—75,28 г/л.

Проникновение сивашских рассолов в грунтовые воды, как показывают исследования, усиливается ветрами северных румбов.

На отсутствие фильтрации воды Азовского моря в Сиваш указывает еще следующее: согласно данным ежедневно наблюдений в течение года, концентрация рапы, взятой одновременно в Южном Сиваше с двух диаметрально противоположных постов (с. Соляное и у косы Алексеевской засухи на расстоянии 25 км друг от друга), одинакова. Между тем, если бы происходила заметная фильтрация азовской воды через Арабатскую стрелку, концентрация рапы у Арабатской стрелки должна быть ниже, чем у Алексеевской засухи.

Из приведенных данных видно, что фильтрация воды Азовского моря через Арабатскую стрелку не имеет практического значения для питания Сиваша и не должна приниматься во внимание при расчете сырьевой базы.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ И РЕЧНОЙ СТОК

По данным П. М. Шликаря (1957), поверхностный сток в Сиваш со стороны полуострова, включая речной, составляет около 250 млн. м<sup>3</sup> или, примерно, 10% объема рапы в водоеме.

Эта цифра получена на основе следующих данных: площадь водосбора 6250 км<sup>2</sup>, слой стока (средний многолетний) 40 мм.

Кроме того, пресная вода в Западный Сиваш поступает с севера. Согласно расчетам, общее количество поверхностного стока в Западный Сиваш (с севера и юга) составляет (в млн. м<sup>3</sup>) в среднем году 66, в дождливом 170 и засушливом 21.

Ранее М. П. Боженко (1938) предположил поверхностный сток в Сиваш равным 374 млн. м<sup>3</sup>, что в свете новых данных явно завышено.

## ГРУНТОВЫЕ ВОДЫ ПРИСИВАШЬЯ И УСЛОВИЯ ИХ ДРЕНИРОВАНИЯ В СИВАШ

В Сиваше грунтовые воды могут оказывать лишь временное и локальное влияние на состав рассолов, т. к. дебит их очень мал по сравнению с объемом рапы.

Выходы грунтовых вод на берегах и дне Сиваша были впервые описаны М. П. Боженко (1938). Впоследствии их исследовали неоднократно, но только с качественной стороны, без определения количества этих вод.

Значительно лучше изучены грунтовые воды Присивашья. Согласно данным Е. А. Ришес (1962), они залегают в сильно засоленных и загипсованных четвертичных иловатых суглинках и глинах золово-делювиального и лиманно-морского происхождения.

Вследствие малого количества осадков и поверхностных вод, плотности суглинков и плохой их фильтруемости сложились неблагоприятные условия для просачивания вод в водоносные горизонты. В пределах низменной части Присивашской равнины грунтовые воды дренируются только вдоль береговых обрывов Перекопских озер. На остальной территории дренирования и разгрузки грунтовых вод, по-видимому, не происходит. Больше того, как показывают исследования, можно предположить проникновение рапы Сиваша в грунтовые воды.

В пользу этого предположения говорят следующие факты:

1. По мере продвижения к Сивашу соленость грунтовых вод становится выше и их химический состав приближается к рассолам Сиваша — в них повышается содержание хлоридов, сульфатов и общее содержание солей.

2. Уровень грунтовых вод у уреза Сиваша ниже уровня рапы. Нулевая изогипса местами проходит на расстоянии 5—6 км от береговой полосы.

3. По днищам лагун, расположенных ниже уровня Сиваша, вклиниваются в равнину участки с высокоминерализованными грунтовыми водами хлоридно-магниево-натриевого состава, аналогичного составу сивашских рассолов; лишь на отдельных участках они сильно метаморфизованы до хлоркальциевых вод.

В связи со строительством Северо-Крымского канала и разветвленной оросительной системы в Присивашье высказывались мнения о резком увеличении дебита грунтовых вод и возможности опреснения Сиваша. Однако при строительстве дренажной системы Северо-Крымский канал не окажет существенного влияния на гидрохимический режим Сиваша.

### ТЕМПЕРАТУРА ВОЗДУХА И РАПЫ

В степном Крыму среднегодовая температура воздуха изменяется в пределах 10,1—10,3° (табл. 1).

Таблица 1

#### Среднемесячная температура воздуха

Название станции	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Армянск	-3,2	-1,9	2,2	9,3	16,1	20,2	23,8	22,7	17,2	9,9	4,9	-0,5
Нижнегорск	-1,7	-1,2	2,8	9,0	15,8	20,2	23,3	22,1	16,7	10,8	6,0	0,7
Стрелковое	-2,8	-1,4	1,8	8,4	15,5	21,0	24,0	23,1	18,3	11,5	6,0	0,9
Черноморск	-0,3	-0,5	2,5	8,5	14,7	19,6	22,8	22,3	17,6	12,3	7,2	2,1
Керчь	-0,7	-1,0	3,2	8,8	15,3	19,9	23,4	22,8	18,0	12,8	6,5	1,9
Евпатория	+0,3	-0,5	3,9	9,8	16,4	20,4	23,7	23,0	18,2	12,6	7,3	2,0

Средний абсолютный минимум температур равен -20°—23°. В отдельные годы морозы достигают 28°—32°. Степной Крым характеризуется жарким, полусухим летом. Температура воздуха в июле 23—24°. В отдельные годы в июле—августе она повышается до 35°—39°.

Вследствие мелководности озер и Сиваша температура рапы обычно мало отличается от температуры воздуха. Ход изменения температур рапы на примере Сиваша по месяцам в течение года (рис. 1) позволяет сделать вывод, что период положительных температур рассолов в условиях Крыма продолжается 10—11 месяцев.

Наивысшая температура рассолов, наблюдавшаяся на Южном Сиваше, была 31°, при температуре воздуха 32°. Период с температурами рапы выше 10° (при такой температуре большинство технологических процессов можно проводить без предварительного подогрева рассолов) продолжается с середины марта до середины ноября.

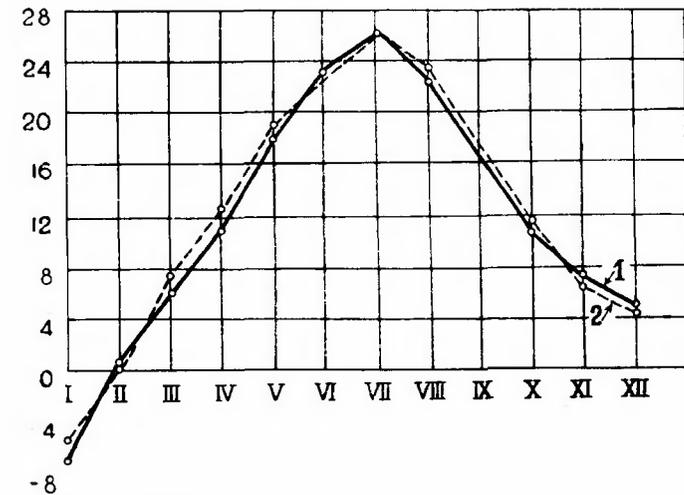


Рис. 1. Температура воздуха (1) и рапы (2) Южного Сиваша.

Абсолютный минимум температуры рапы, зарегистрированный на Сиваше, -10,3°. При этом в твердую фазу выделялась смесь льда и мирабилита.

### ВЕТРОВОЙ РЕЖИМ СТЕПНОГО КРЫМА

Степной Крым характеризуется большим числом ветренных дней. Ветры ускоряют процесс концентрирования рапы и перемещают рассолы внутри водоемов. Кроме того, они обуславливают явление сгона и нагона воды в Сиваш и Азовское море и водообмена между отдельными частями Сиваша.

По сезонам года ветры в Присивашье имеют следующую повторяемость: летом господствуют ветры западных румбов и сопровождаются повышением дефицита влажности, испаряемости и температуры; зимой наибольшую повторяемость имеют суховейные ветры восточных румбов (табл. 2).

Таблица 2

Повторяемость ветров в % по данным метеостанции  
Геническ (с 1911 по 1940 г.)

Характеристика ветра	Направление								Штиль	Сумма, %
	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ		
Повторяемость	6,5	18,09	19,91	17,83	3,33	12,33	17,58	6,16	2,25	100
Скорость до 5 м/сек	3,0	13,00	12,50	7,83	1,58	8,41	9,83	3,00	—	59,15
То же 10 м/сек и выше	0,52	4,75	4,33	0,83	0,16	3,16	3,33	0,00	—	17,14

### АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ

По многолетним данным шести метеостанций, в степном Крыму, на Керченском и Тарханкутском полуостровах ежегодно выпадает 300—400 мм осадков (табл. 3).

Таблица 3

Среднесуточное количество осадков (мм)

Название станции	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Армянск	22	23	21	22	32	44	35	28	21	32	29	25	334
Нижегорск	27	30	23	26	36	60	49	31	24	38	32	27	403
Стрелковое	22	28	17	20	29	42	33	19	17	37	31	28	323
Черноморск	26	21	18	19	19	29	23	29	24	42	29	29	308
Керчь	28	26	25	26	29	53	45	37	30	31	33	32	395
Евпатория	35	28	21	22	24	33	33	32	30	42	32	29	361

Количество воды, поступающей на акватории водоемов, соизмеримо с объемом рапы. Если принять для района Сиваша 350 мм осадков, то ежегодное поступление воды в Сиваш составит примерно 45% объема рапы. Около 50% общего количества осадков выпадает в теплую пору года (май—сентябрь).

Летом характерны короткие и интенсивные ливни; зимой, весной и осенью — мелкие, продолжительные дожди.

В зимнее время осадки иногда выпадают в виде снега. Снежный покров держится в Крыму от 2 до 105 дней, высота его колеблется в пределах 3—30 см.

### ВЛАЖНОСТЬ ВОЗДУХА

Средняя относительная влажность воздуха в степном Крыму, согласно данным Крымского гидрометеобюро, колеблется в пределах 40—68% летом и 83—93% зимой. Максимум относительной влажности наблюдается в январе—феврале, а минимум в июле (Агроклиматический справочник по Крымской области, 1959).

Средняя абсолютная влажность по многочисленным наблюдениям 14,0—20,0 мм летом и 4,5—5,5 мм зимой, при среднегодовой влажности 9—10 мм.

Влажность воздуха зависит от срока наблюдений и направления ветра. Летом в 13 часов относительная влажность на 15—20% ниже, чем в 7 и 19 часов, зимой эта разница достигает всего 3—10%.

### СОЛНЕЧНАЯ РАДИАЦИЯ

Климатические факторы, обуславливающие испаряемость рассолов, определяются, в конечном итоге, притоком тепла, солнечной радиации.

Для Крыма характерны большая продолжительность солнечного сияния и повышенное количество солнечного излучения, приходящегося на единицу поверхности. Число часов солнечного сияния за год на территории Крыма в среднем составляет 2164 с колебаниями от 1228 до 2448.

Земная поверхность за счет прямой и рассеянной радиации получает в среднем 124,7 ккал/см<sup>2</sup> в год. Из них: зимой 11,2 ккал/см<sup>2</sup>, или 8,9%; весной 36,9 ккал/см<sup>2</sup> — 29,8%; летом 41,5 ккал/см<sup>2</sup> — 33,5% и осенью 34,1 ккал/см<sup>2</sup> — 27,5% — общего радиации.

Расчеты показывают, что количество солнечной энергии, приходящейся на площадь Сиваша за испарительный сезон, эквивалентно 350 миллионам тонн условного топлива.

### ИСПАРЯЕМОСТЬ РАССОЛОВ

Высокая температура воздуха и рапы и пониженная влажность воздуха летом и осенью приводят к интенсивному испарению воды и повышению концентрации рассолов в соляных водоемах Крыма.

Согласно данным В. М. Филиппео (1935), наиболее интенсивное испарение рассолов в Крыму наблюдается с мая по октябрь.

Для рассолов Сиваша (у сольпромысла «Соляное») с концентрацией солей около 10% испаряемость составляет 1539,8 мм и для рассолов 18% — 1136,1 мм. Количество осадков, выпавших за этот период на водную поверхность, — 368,2 мм. Полезное испарение (за вычетом осадков) составляет соответственно для рапы 10% — 1171 мм, для рапы 18% — 768 мм (табл. 4).

Таблица 4  
Испаряемость рассолов Сиваша на гидрометеорологической станции «Соляное» в 1935 г.

Месяцы	Температура	Осадки, мм	Испаряемость рапы (в мм)	
			10%	18%
I	-3,9	3,1	7,8	0,9
II	1,7	71,7	22,3	10,0
III	2,9	42,8	24,7	15,3
IV	10,3	16,7	118,5	97,2
V	16,1	14,6	193,1	133,4
VI	22,1	20,0	269,6	208,7
VII	23,4	46,2	289,6	223,9
VIII	23,8	—	275,6	215,9
IX	19,6	34,4	177,7	132,9
X	15,7	64,7	90,2	57,0
XI	5,6	16,5	55,6	35,3
XII	5,2	36,5	15,2	-3,4
Всего		367,2	1539,9	1126,1

А. Б. Шкловский и Е. В. Филиппова в июне—ноябре 1952 г. повторили изучение испаряемости рассолов Сиваша плотности 1,1 и 1,2 (солёности около 14 и 24%) (рис. 2) и определили среднесуточную испаряемость для пресной воды — 6,6 мм, для рапы плотности 1,1 — 5,1 мм и плотности 1,2 — 3,3 мм.

Государственным институтом прикладной химии для проектирования завода рапной окиси магния на Южном Сиваше приняты данные об испаряемости рапы более низкие, чем те, которые получены экспериментально (табл. 5).

Расчеты показывают, что при полезном испарении рассолов Сиваша, равном 1000 мм в год, с поверхности водоема может испариться 2,5 млрд. м<sup>3</sup> воды, т. е. почти в 1,3 раза больше, чем объем Сиваша, равный 1,93—2,0 млрд. м<sup>3</sup>.

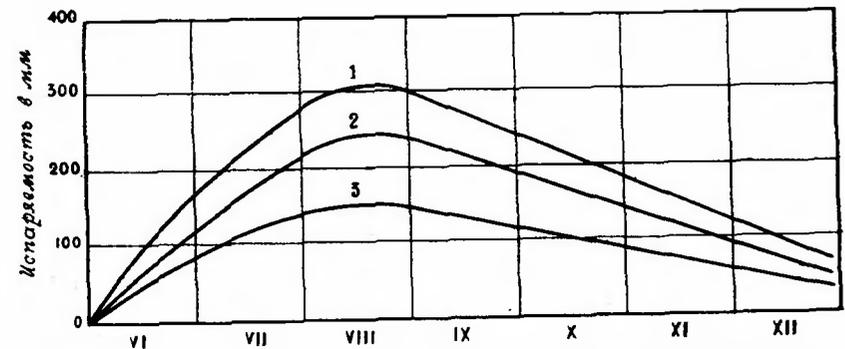


Рис. 2. Среднемесячная испаряемость пресной воды (1), рапы Сиваша солёности 13,5% (2), солёности 24,5% (3) по материалам А. Б. Шкловского и Р. М. Правоторова.

Таблица 5  
Полезное испарение (за вычетом осадков) рассолов Сиваша для среднего года (мм).

Месяц	Осадки, мм	Вода	Рапа, градусы Ве				
			9	18	26	30	33
I	18	-14	-15	-17	-23	-37	-48
II	19	-9	-11	-14	-16	-24	-35
III	13	10	6	0	-4	-7	-10
IV	29	33	22	11	-2	-9	-17
V	31	104	82	57	30	15	-1
VI	38	149	123	93	61	42	18
VII	33	179	156	124	90	69	45
VIII	30	167	143	114	80	61	35
IX	27	110	92	69	43	28	11
X	36	47	31	11	-18	-43	-54
XI	24	2	-4	-11	-28	-41	-52
XII	26	-12	-16	-21	-36	-50	-60
Год	324	766	609	416	177	4	-168
V—IX	159	709	596	457	304	215	108

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы гидрологического изучения Сиваша служат основанием для утверждения, что главным источником солевого и водного питания Сиваша являются Азовское море и атмосферные осадки.

Благодаря нагонным течениям и понижению уровней из Азовского моря в Сиваш ежегодно поступает в среднем  $1,24 \text{ км}^3$  воды, приносящих около 12 млн. т солей.

С атмосферными осадками на поверхность Сиваша поступает примерно  $0,9 \text{ км}^3$  воды, что превышает  $\frac{1}{3}$  его объема.

В течение длительного времени считалось, что через Арабатскую стрелку, сложенную песчано-ракушечными отложениями, вода Азовского моря свободно поступает в Сиваш и разбавляет рассолы. На основании этого отрицалась возможность создания на Южном Сиваше сырьевой базы для крупной галургической промышленности.

Гидрогеологическими и гидрохимическими работами, проведенными Л. И. Уваровым, А. П. Бисяриным и автором, показано, что Сиваш подстилается мощным слоем иловых отложений, которые являются водонепроницаемым экраном, препятствующим проникновению азовской воды в Сиваш.

Грунтовая вода Арабатской стрелки представляет собой метаморфизованную и разбавленную инфильтрационной водой атмосферных осадков воду Азовского моря. Вода такого состава может образоваться лишь в условиях застоя.

Е. А. Ришес рассчитала, что через Арабатскую стрелку в Сиваш фильтрационно поступает около 115 тыс.  $\text{м}^3$  воды в год.

Приведенные данные показывают, что фильтрация азовской воды через Арабатскую стрелку не имеет практического значения для водного питания Сиваша.

Поверхностный сток в Сиваш составляет около 250 млн.  $\text{м}^3$ , или примерно 10% объема рапы в водоеме.

Обработка фактического материала позволила установить, что запасы грунтовых вод в Присивашье очень малы и условия для дренирования их в Сиваш неблагоприятные. Они залегают в плотных, плохо фильтрующих суглинках. Химический состав грунтовых вод, характер распределения их солености (повышение концентрации солей вблизи Сиваша) и низкий уровень воды (ниже уровня рапы в водоеме) дают основание для предположения о проникновении рапы Сиваша в грунтовые воды.

В связи со строительством Северо-Крымского канала уровень и количество грунтовых вод в Присивашье резко возрастут. Что-

бы избежать проникновения их в Сиваш, необходимо соорудить дренажную систему с использованием Перекопских соляных озер в качестве накопителей вод.

Метеорологические условия степного Крыма — высокая температура и низкая влажность воздуха, ветровой режим, малое количество атмосферных осадков, повышенная солнечная радиация и др. — приводят к интенсивному испарению воды и концентрированию соляных рассолов. По данным В. М. Филиппео, полезная испаряемость рассолов Сиваша концентрации 10% составляет 1171 мм, концентрации 18% — 768 мм.

При полезном испарении рассолов Сиваша 1000 мм в год с поверхности водоема может испариться 2,5 млрд.  $\text{м}^3$  воды, т. е. почти в 1,3 раза больше, чем объем Сиваша, равный примерно 2 млрд.  $\text{м}^3$ .

## Глава III

### ОПИСАНИЕ СИВАША\*

Сиваш представляет собой обширный мелководный залив Азовского моря, с изрезанной береговой линией, множеством полуостровов, мысов, заливов. С Азовским морем Сиваш соединен мелководным и узким Тонким, или Геническим, проливом, расположенным у северной оконечности Арабатской стрелки. Длина пролива около 5 км, ширина 80—120 м и глубина 2,0—3,5 м.

В гирле пролива со стороны Сиваша имеются острова, разбивающие его на ряд мелких протоков, образующих типичную дельту.

Глубоко вдающимся с севера Чонгарским полуостровом Сиваш делится на две ветви (части): западную и восточную, которые сообщаются между собой через Чонгарский пролив длиной до 1 км, шириной 200—300 м и глубиной 0,5—1 м.

Западная ветвь Сиваша простирается от Чонгарского полуострова к Перекопскому перешейку. Общая протяженность ветви 80 км и ширина от 5 до 20 км. Часть Сиваша, заключенную между Чонгарским полуостровом и мысом Кугаран, называют Средним водоемом, а между мысом Кугаран и Перекопским перешейком — Западным водоемом.

В настоящее время Западный и Средний водоемы отделены

\* Описание Сиваша приводится на основании исследований Ф. А. Давыдовского (1928—1931), М. П. Боженко (1936), А. П. Бисярина (1948), П. К. Заморья (1936, 1937, 1940), Г. И. Молявко (1940), А. И. Дзюнс-Литовского (1945—1958), П. Т. Данильченко и А. М. Понизовского (1954—1958).

от Восточного земляными дамбами (Кугаранской и Биюк-Найманской), с помощью которых в этих частях Сиваша регулируется гидрохимический режим и запас рапы.

Восточная ветвь Сиваша направлена вдоль Арабатской стрелки от г. Генчешка на севере до с. Рыбачьего на юге. Арабатская стрелка отделяет Сиваш от Азовского моря. Общая протяженность Восточного Сиваша около 117 км при ширине от 2 до 35 км. Наиболее широкое место находится в северной части водоема у Рогозинского залива.

Многочисленные полуострова, мысы, заливы и засухи значительно удлиняют береговую линию Сиваша, что способствует испаряемости рассолов.

Берега Сиваша преимущественно низкие и пологие. Высокие и обрывистые берега характерны для западной ветви, крайних северной и южной частей Восточного Сиваша по Крымскому побережью и на Арабатской стрелке у хут. Валок и севернее. Высота обрыва местами доходит до 15—20 м.

Общая площадь Сиваша около 2530—2540 км<sup>2</sup>, из которых на долю восточной ветви приходится 1430 км<sup>2</sup>, а на долю западной — 1100 км<sup>2</sup>.

Площадь островов в Сиваше составляет 9900 га, или около 4% площади водоема. Примерно 30% из них приходится на мелкие, размером до 10 га.

Наиболее крупные острова восточной ветви: Низменный площадью 1060 га и Куянлы — 1020 га.

Острова западной ветви имеют материковый характер. Наиболее крупные среди них: Чурюк (1350 га), Чокрак (2680 га), Куюк-Тюк и Русский. Из более мелких островов следует указать Мартынный, Круглый и Китайский.

Характерным для Сиваша является наличие большого количества засух, представляющих собой ровные и плоские площади с плотным, многослойным слоем иловых отложений. Большую часть года засухи лишены рапы и заполняются рассолами при длительных ветрах соответствующего направления или при усиленном поверхностном стоке.

Засухи Сиваша до зарегулирования западной ветви летом занимали 467 км<sup>2</sup>, или 18% всей площади Сиваша. После зарегулирования их площадь снизилась до 253 км<sup>2</sup> (около 10% площади водоема).

В восточной ветви на долю засух приходится около 100 км<sup>2</sup>. Засухи здесь сосредоточены, главным образом, в северной части. На юге расположена лишь Алексеевская засуха — самая крупная в восточной ветви.

До строительства гидротехнических сооружений основная площадь засух приходилась на западную ветвь Сиваша. Водоем к западу от мыса Кугаран представлял собой сплошную засуху площадью свыше 310 км<sup>2</sup>. После строительства дамб площадь засух в западной ветви снизилась до 153 км<sup>2</sup>. При этом в Западном водоеме будет 116 км<sup>2</sup> засух и в Среднем 37 км<sup>2</sup>.

Водная поверхность Сиваша до искусственного заполнения западной ветви достигала 1880 км<sup>2</sup>, или 75% всей его площади. 1300 км<sup>2</sup> водного зеркала приходилось на восточную ветвь и 520 км<sup>2</sup> — на западную (из них: 11 км<sup>2</sup> в Западном водоеме, 570 км<sup>2</sup> — в Среднем).

Водное зеркало Западного Сиваша обычно подвергалось резким изменениям в зависимости от времени года, направления и скорости ветра, атмосферных осадков, поверхностного стока и других факторов.

Водная поверхность восточной ветви мало изменяется в течение года, и различные факторы сезонного характера почти не оказывают на нее влияния. В западной ветви Сиваша при определенных метеорологических и гидрологических условиях, водное зеркало изменялось довольно резко: зимой оно возрастало почти вдвое, а летом осушались обширные заливы вдоль плоских берегов, превращаясь в соляные засухи.

После искусственного заполнения рапой западной ветви водная поверхность Сиваша будет постоянной и возрастет до 2260 км<sup>2</sup>. Зеркало рапы в западной ветви увеличится на 314 км<sup>2</sup> и станет равным 895 км<sup>2</sup> (табл. 6).

Таблица 6

Соотношение между отдельными частями западной ветви Сиваша (в км<sup>2</sup> и в %) после зарегулирования водоемов

Части водоема	Острова		Засухи		Водное зеркало		Итого	
	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%	км <sup>2</sup>	%
Западный водоем	2	0,6	116	35,6	207	63,8	325	100
Средний водоем (с учетом Ярошицкого, Сергеевского, Алгазинского и Сунакского заливов)	60	7,6	37	4,7	688	87,7	785	100

Сиваш в целом очень мелководен. Для него характерны глубины до 0,5 м, занимающие третью часть (32,5%) площади

водоема. Несколько меньше половины (46,0%) приходится на глубины 1,0—2,5 м.

Восточная ветвь является более глубоководной. В ней глубины до 1,0 м занимают 41% площади, а в западной всего 18%.

Дно Сиваша подстилается илами серого и серовато-зеленого цвета, мощность которых в Западном Сиваше достигает 8—10 м, а в Восточном 15 м. В некоторых заливах Среднего водоема (например, Сергеевском и у Чонгарского полуострова) обнаружены черные лечебные грязи высокого качества (Д. И. Склярук, 1958). Небольшие валежи лечебной грязи найдены также в Южном Сиваше, в устьях рек и балок.

Особый интерес для галургического производства представляют Западный, Средний и Южный Сиваш.

### ЗАПАДНАЯ ВЕТВЬ. ЗАПАДНЫЙ И СРЕДНИЙ ВОДОЕМЫ

Западный водоем представляет собой полузамкнутую часть Сиваша между мысом Кугаран и Перекопским перешейком длиной около 34 км, шириной (с учетом прибрежных засух) 15—24 км и площадью около 325 км<sup>2</sup>. Дно его выше уровня моря. Около 10% площади имеют отметки от +1 до +5 м. Рапа, до строительства Кугаранской дамбы, поступала в Западный водоем только при нагонных течениях. Месяцами он представлял собой огромную засуху.

Берега Западного водоема малоизрезанные и обрывистые. С юга в него вдаются ряд полуостровов. Из них наибольшими являются Кок-Сакал, Ад, Литовский, Джантора.

Концентрация рассола в Западном водоеме до строительства дамб была непостоянной и колебалась в широких пределах (5—26%) в зависимости от направления и силы ветра, испаряемости рассолов и других факторов. Резкие изменения концентрации рассолов происходили иногда в течение нескольких дней.

В настоящее время на Западном Сиваше построены две земляные дамбы протяженностью 1,5—3 км:

1. *Кугаранская дамба*, глухая, рассолы через нее будут перекачиваться насосами.

2. *Биюк-Найманская дамба* со шлюзами для пуска рапы при нагонных течениях.

Благодаря этим дамбам Западный водоем превращен в изолированный бассейн с регулируемым гидрологическим и гидрохимическим режимами, а Средний водоем — в огромный испарительный бассейн для подготовки рассолов высокой концентрации.

Рапа Западного Сиваша поступит по рапопроводу в Айгульское озеро (Янгул), превращенное в промежуточное рапохранилище, а затем в Старое озеро, откуда рассолы будут подаваться на завод для переработки.

Западный водоем является наиболее перспективным для организации бассейнового хозяйства крупного масштаба. Это даст возможность получать здесь, помимо концентрированной рапы для производства магнезиальных продуктов, гипса и брома, также большое количество хлористого натрия.

На дне и береговых обрывах прослеживаются немногочисленные выходы грунтовых вод. В периоды усиленного выпадения атмосферных осадков и снеготаяния в водоем по прибрежным балкам происходит сток пресных вод.

Согласно многолетним данным величина поверхностного стока, достигающая в засушливом году 7,5 млн. м<sup>3</sup>, в среднем — 24,3 млн. м<sup>3</sup> и дождливом — 60,5 млн. м<sup>3</sup>, соизмерима со среднегодовым испарением рассолов Западного водоема, равным при установленном гидрологическом и гидрохимическом режиме 25,6 млн. м<sup>3</sup> в год. Для того чтобы избежать притока этих вод в Западный Сиваш и связанного с этим разбавления рапы, в ближайшие годы предполагается построить дамбу между полуостровами Литовским и Ад, которая отгородит крайнюю западную часть Сиваша.

Среднегодовая величина поверхностного стока Среднего водоема составляет около 42 млн. м<sup>3</sup> воды. В дождливом году она достигает 110 млн. м<sup>3</sup>, а в засушливом — 13 млн. м<sup>3</sup>.

В связи с этим, в дальнейшем необходимо предусмотреть строительство водохранилищ в устьях наиболее крупных балок, впадающих в Средний водоем.

Для использования богатств Западного Сиваша в настоящее время реконструируется перекопский завод.

### ЮЖНЫЙ СИВАШ

Южный Сиваш — это крайняя южная часть Восточного Сиваша, сообщаемая с северным водоемом через Южный пролив, или Шакалинское сужение, шириной около 1,8 км и глубиной 0,7—0,9 м.

Из полузамкнутых частей Сиваша он обладает наибольшими размерами. Длина по линии с. Рыбацкое — Шакалинское сужение составляет около 50 км, максимальная ширина около 24 км. Площадь Южного Сиваша, по данным М. П. Боженко, достигает 545 км<sup>2</sup>. Из них на долю водного зеркала приходится

около 500 км<sup>2</sup>, на острова — 36 км<sup>2</sup> и на долю засух — около 42 км<sup>2</sup>.

По величине водного зеркала, а также по его постоянству в течение года Южный Сиваш резко отличается от других частей Сиваша. Ветер, осадки, поверхностный сток практически не оказывают влияния на величину его водной поверхности. Он глубокоеводнее, чем другие части водоема. В его центральном районе обнаружены участки с глубинами до 2—2,5 м и кое-где даже около 3 м.

Все острова Южного Сиваша — наносные и представляют собой удлиненные в меридиональном направлении песчаные образования, часто изменяющие свои очертания и размеры. Площадь даже наиболее крупных из этих островов не превышает 10 га. Постепенно вырастая, острова иногда смыкаются между собой и берегом, образуя длинные косы.

Большие запасы рапы высокой концентрации, а также постоянство водного зеркала и запасов солей в сочетании с благоприятными метеорологическими и гидрологическими условиями позволяют создать в Южном Сиваше мощную сырьевую базу для производства рапной окиси магния и брома.

#### Глава IV

### СОЛЕНОСТЬ РАССОЛОВ СИВАША

Соленость рассолов Сиваша в годовом разрезе и по акватории водоема изучена на большом материале, полученном при стационарных наблюдениях и в экспедиционных условиях.

Полученные материалы имеют большое значение для физико-химического и гидрохимического исследования Сиваша и являются главной характеристикой галургического сырья и основой для разработки технологических схем комплексного использования сивашских рассолов. Они дают также возможность, пользуясь нижеприведенными соотношениями между отдельными ингредиентами солевой массы рапы Сиваша, рассчитать солевой состав рассолов.

Соленость рапы Сиваша до зарегулирования западной ветви изучена весьма подробно. В связи со строительством Кугаранской и Биюк-Найманской дамб, концентрация рассолов в Западном Сиваше возрастет и станет стабильной. Данные о новом гидрохимическом режиме пока отсутствуют.

Материалы, полученные к настоящему времени, показывают, что соленость рапы в различных участках Сиваша неодинакова. Она изменяется во времени и зависит от всей совокупности условий жизни водоема — течений, метеорологических и других факторов. По особенностям гидрологического и гидрохимического режима Сиваш может быть расчленен на отдельные части (гидрологические зоны) с постоянной концентрацией рассола.

#### ВОСТОЧНАЯ ВЕТВЬ (ЮЖНЫЙ СИВАШ)

Азовская вода соленостью 1,1—1,2% при движении с севера на юг в Восточном Сиваше и с востока на запад в Западном Сиваше концентрируется, достигая у Соляного солености 12—14% и у мыса Кугаран — 23—26%.

Изменение солености рапы в восточной части Сиваша показано на таблицах 7, 8, составленных по материалам гидрохимических съемок 1950—1961 гг.

Соленость рапы в Южном Сиваше колеблется обычно в пределах 11,5—13,5%. Рапа более высокой концентрации — 16—20% зарегистрирована в южной мелководной части водоема.

В 1947 г. было проведено единовременное определение солености рапы Южного Сиваша.

Таблица 7

Соленость рассолов в Восточном Сиваше

Место отбора пробы	Соленость в %				
	VII.50 г.	VII.51 г.	XI.51 г.	VI.61 г.	IX.61 г.
Азовское море	1,08	1,08	—	—	—
Тонкий пролив	1,09	1,08			
Чонгарский пролив	4,23	4,40	3,51	4,8	4,8—5,5
Район Счастливецво	6,18	5,23	—	5,8	6,7
Район Стрелкового	6,37	5,42	—	6,7	8,5
Район хут. Валок	9,29	8,49	—	8,9	9,6
Шакалинское сужение	9,72	9,47	11,07	10,0	11,6—13,1
20 км сев. Соляного	13,32	11,91			
4 км . . .	13,31	12,06			
2 км . . .	13,38	12,41	14,04	11,4	13,8
с. Рыбацкое (у вала)	16,25	12,06	15,68		

Соленость отдельных частей Сиваша

Месяцы	Тонкий пролив		Чонгарский мост				Счастливцевский залив	Сиваш у Шакалинского сужения	
	1946	1947	1946	1947	1951	1954	1947	1946	1947
I	—	0,45	—	3,38	3,83	—	6,00	—	6,22
II	—	2,47	4,47	3,96	4,30	—	5,90	—	5,97
III	—	2,07	5,26	3,48	4,66	—	5,15	8,20	8,26
IV	1,09	1,11	5,02	5,43	4,66	6,16	5,93	9,87	8,51
V	1,11	0,96	3,04	3,49	—	6,54	5,65	8,79	9,18
VI	1,07	1,02	2,48	3,38	4,40	6,00	6,15	—	8,80
VII	1,07	1,04	4,22	4,57	3,50	6,24	6,58	11,27	—
VIII	1,11	1,17	3,16	6,09	3,60	6,47	6,95	11,36	9,14
IX	1,08	1,08	3,84	3,79	3,75	9,08	6,75	11,56	—
X	1,16	1,16	3,93	4,16	3,80	10,02	6,55	11,41	11,29
XI	1,13	1,23	2,71	4,16	4,25	7,48	6,45	10,50	10,86
XII	1,23	1,45	—	3,49	—	2,29	6,35	9,41	8,67

Эта работа повторена в августе—ноябре 1952 г. и в июне—сентябре 1960 г\*. При этом констатировано наличие в водоеме рапы более высокой концентрации, чем в предыдущие годы, что связано, по-видимому, с повышением солености воды Азовского моря вследствие строительства Донской гидросистемы.

Лишь в северной части водоема, у Шакалинского сужения, соленость носит скачкообразный характер, что, очевидно, связано со стонно-нагонными течениями и затрудненным смешением рассолов в условиях мелководного бассейна.

Для Южного Сиваша характерно практическое постоянство солености. Это отличает его от других частей водоема. Довольно высокая концентрация рассолов Южного Сиваша, их единообразие по солености являются благоприятным условием для соз-

\* Съемки в 1960 г. проведены Е. А. Семеновой.

в различные годы (в вес. %)

Соляное						Мыс Кугаран			
1935	1946	1947	1952	1958	1959	1935	1949	1952	1954
10,90	—	10,81	—	—	—	10,8	12,2	11,6	13,70
12,00	10,64	10,26	—	—	12,14	8,2	11,9	10,2	12,84
12,03	10,03	10,62	—	—	13,56	7,6	10,7	10,7	9,13
11,37	10,71	10,54	—	—	11,91	10,2	12,0	12,4	14,07
11,70	10,91	10,04	—	—	12,07	12,0	18,2	6,8	17,52
12,04	11,00	12,03	12,46	—	12,56	16,5	11,3	9,3	16,31
12,18	11,92	12,20	13,42	13,23	13,60	22,0	14,4	12,1	25,10
13,57	12,57	12,37	14,46	13,47	—	19,7	23,7	20,2	—
14,60	13,17	12,45	15,20	13,51	—	26,9	22,9	19,9	26,00
14,70	13,09	12,75	14,95	13,85	—	26,7	25,2	22,4	22,81
14,78	12,34	12,59	15,53	13,62	—	7,2	12,2	14,0	18,80
13,52	11,82	11,22	14,31	12,58	—	8,4	14,3	10,4	11,22

дания в этой части Сиваша мощной сырьевой базы для галургического производства.

#### ЗАПАДНАЯ ВЕТВЬ (до строительства дамб)

Западный водоем до зарегулирования большую часть года представлял собой огромную засуху, которая заполнялась рапой преимущественно в период усиленного поверхностного стока и осенне-зимних нагонных течений.

Многолетними наблюдениями установлено, что концентрация рапы летом в Западном водоеме, вследствие мелководности Чонгарского пролива, была значительно выше, чем в Восточном, но она подвержена резким колебаниям. Величина этих колебаний зависела от нагонных течений и условий испаряемости рапы. При усиленных нагонных течениях (ноябрь—март) концентрация солей в рапе снижалась до 7—10% (иногда 4—5%), в летние

месяцы значительно повышалась, достигая 21—26% (табл. 8, рис. 3).

После строительства дамб соленость рассолов, согласно проекту, будет в течение продолжительного времени достигать начала кристаллизации хлористого натрия (24—26%).

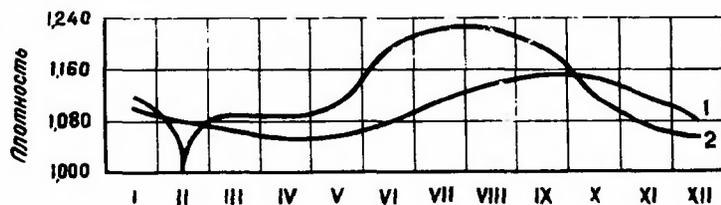


Рис. 3. Изменение концентрации рассолов Западного Сиваша по данным многолетних наблюдений: 1 — Средний водоем, 2 — Западный водоем.

#### ИЗМЕНЕНИЕ СОЛЕННОСТИ РАССОЛОВ СИВАША В ТЕЧЕНИЕ ГОДА

Вопрос об изменении солености рапы в отдельных частях Сиваша в годовом разрезе изучался М. П. Боженко и В. М. Филиппео в 1933—1939 гг., А. Б. Шкловским и Р. М. Правоторовым (на Западном Сиваше) в 1951—1952 гг., а также на протяжении 15 лет автором. В этой области накоплен большой материал для решения ряда практических вопросов, связанных с освоением водоема. Он позволяет судить о годичном цикле изменения концентрации рапы за 1933—1961 гг. в наблюдательных пунктах: Генический пролив, Чонгарский пролив, с. Счастливецво, Шакалинское сужение, с. Соляное, с. Урожайное, мыс Кугаран и др. (табл. 8).

##### а. Восточная ветвь (Южный Сиваш)

Данные, полученные в результате наблюдений за последние 25 лет (табл. 8), свидетельствуют о том, что соленость рапы в Южном Сиваше колеблется в пределах 11,0—14,2% при среднегодовом значении 12,5%. Сезонные колебания солености обычно не превышают 1,5—2,0%.

Период наивысшей концентрации длится четыре месяца (рис. 4). Волнообразное движение концентрации рапы в Южном Сиваше в годовом разрезе объясняется конкуренцией процессов испарения воды из водоема и пополнения осадками, поверхностным стоком и слабоминерализованными водами Азовского мо-

ря. Таким образом, зимой и весной отмечается минимум солености, а в конце лета и осенью — максимум.

В 1952 г. концентрация рапы в Южном Сиваше резко возросла. Это объясняется нарушением в бассейне Азовского моря

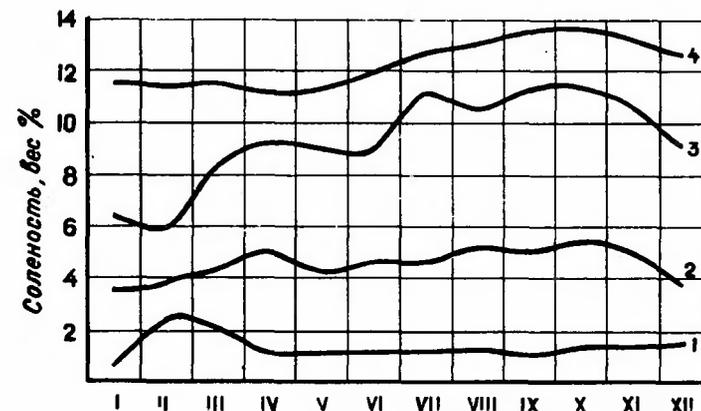


Рис. 4. Изменение концентрации рассолов Восточного Сиваша по данным многолетних наблюдений: 1 — Тонкий пролив; 2 — Чонгарский пролив; 3 — Шакалинское сужение; 4 — Южный пролив.

водного баланса, вызванным заполнением Цимлянского водохранилища и связанного с этим осолонением моря. Летом 1952 г. соленость рассолов превысила 15%, что является самым высоким значением за весь период изучения Сиваша. В последующие годы концентрация рапы Южного Сиваша достигла средних многолетних величин и колебалась от 12% (зимой) до 13,5—14% (летом и осенью).

##### б. Шакалинское сужение (Южный пролив)

Соленость рапы в Шакалинском сужении на 1,5—2,0% ниже, чем в Южном Сиваше, и, вследствие влияния стока реки Салгир и нагонных течений с севера, подвержена значительным сезонным колебаниям (рис. 4, табл. 8).

Зимой и ранней весной, в период максимального дебита р. Салгир, соленость резко снижается, достигая минимума. Однако такие спорадические опреснения быстро ликвидируются.

Приток пресной воды в Южный Сиваш в периоды зимних и

весенних паводков вызывает отток некоторого количества концентрированного рассола на север, что влечет за собой повышение концентрации рапы к северу от Шакалинского сужения даже при ветрах восточных румбов.

#### **в. Чонгарский пролив**

Соленость рапы у Чонгарского пролива в течение года колеблется в пределах 2,7—9,0%. Эти колебания, однако, не носят сезонного характера и обусловлены, главным образом, влиянием сгонно-нагонных течений (табл. 8).

Среднегодовая концентрация рапы у Чонгарского пролива — около 4%. Повышения солености (рис. 4) отвечают тем случаям, когда более концентрированная рапа из Среднего Сиваша проникает в Восточный Сиваш.

#### **г. Тонкий пролив**

Вода Азовского моря через Тонкий пролив попадает в северную часть Сиваша, откуда через Чонгарский пролив направляется в Западный Сиваш и через Шакалинское сужение в Южный Сиваш.

В течение 9—10 месяцев в году соленость воды Тонкого пролива колеблется в пределах 1,05—1,10%. В феврале—марте повышается до 2,2—2,7%, что обусловлено влиянием сгонных течений. Начиная со второй половины марта, соленость рапы в этой части Сиваша снижается до своего нормального значения. Наблюдениями установлено также некоторое повышение солености воды в проливе в другие времена года, одновременно с ростом концентрации рапы в Чонгарском проливе.

#### **д. Западный водоем. Кугаранский пролив (до строительства дамб)**

Благодаря мелководности, обилию засух и особым гидрологическим условиям, среднегодовая концентрация рассолов в Западном Сиваше (в районе мыса Кугаран), даже до зарегулирования, в течение длительного времени в году достигала начала кристаллизации хлористого натрия. Вместе с тем, для этого участка Сиваша были характерны резкие колебания солености рапы, которые происходили в результате сгонно-нагонных течений, влияния поверхностного стока и т. д. Нередко концентрация рассола, достигшая 26—27%, снижалась в течение нескольких дней до 7—8%, а иногда 4—5% (табл. 8, рис. 13).

В этом отношении Западный Сиваш является полной противоположностью Южному Сивашу, характеризующемуся почти постоянной концентрацией рапы.

Обычно, начиная с июня месяца, соленость рапы у мыса Кугаран резко повышалась, достигая максимума в августе—сентябре; в октябре—ноябре соленость начинала резко снижаться.

#### **е. Средний водоем (до строительства дамб)**

Годичный цикл изменения солености рапы в Среднем водоеме изучен А. Б. Шкловским и Р. М. Правоторовым (1951) в трех пунктах: вблизи Китайского залива, в северной части острова Куок-Тюп и в Ярошикском заливе (рис. 3).

Соленость рапы в Среднем водоеме, как и в других частях Сиваша, была подвержена сезонным колебаниям. Начиная примерно с мая—июня, содержание солей в рапе, составлявшее около 10—12%, повышалось, достигая максимума в сентябре—октябре — 19%. Столь высокое повышение концентрации рапы в конце лета и осенью являлось следствием нарушения водообмена между Западным и Восточным Сивашом у Чонгарского пролива в период наиболее интенсивного испарения рапы. Повышению концентрации способствовало то обстоятельство, что рапа распределялась на большой площади относительно тонким слоем.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Соленость рапы Сиваша представляет важную для практических целей качественную характеристику галургического сырья. Ее изучение дало материалы об изменении концентрации солей по акватории водоема и в годовом разрезе.

Азовская вода соленостью 1,1—1,2% при движении с севера на юг в восточной части Сиваша и с востока на запад в западной концентрируется, достигая в Северном Сиваше солености 3—7%, у Соляного (Южный Сиваш) — 12—14% и у м. Кугаран (Западный Сиваш) — 23—26%.

По многолетним наблюдениям наибольшим постоянством солености отличаются рассолы Южного Сиваша, где сезонные колебания не превышают 1,5—2,0%. Период максимальных концентраций рапы продолжается с июня по октябрь—ноябрь, когда испарение примерно в три раза превышает поверхностный сток и атмосферные осадки.

Понижение концентрации начинается в ноябре—декабре, в

период сильных нагонных течений и зимних осадков и достигает максимума в январе—марте во время снеготаяния и усиления поверхностного стока. В Западном Сиваше до зарегулирования были характерны резкие колебания солености. В результате сгонно-нагонных течений и поверхностного стока концентрация рапы в течение нескольких дней снижалась с 26—27% до 5—7%.

В связи с сооружением Бюк-Найманской и Кугаранской дамб соленость рапы в Западном Сиваше в ближайшее время станет стабильной и в течение большей части года достигнет начала кристаллизации хлористого натрия — 24—25%. Рассолы такой концентрации будут направляться для переработки на Перекопский химический завод, где их использование планируется по схеме крепких рассолов.

Единовременными отборами проб, проведенными в течение ряда лет, показано, что акватория Южного Сиваша может быть разбита на ряд зон с одинаковой соленостью рапы. Границы этих зон изменяются в зависимости от ветров и нагонных течений.

Южный Сиваш благодаря большим запасам рапы высокой и постоянной концентрации в течение года (даже без строительства гидротехнических сооружений) является весьма перспективной сырьевой базой для крупной химической промышленности.

Рапу Южного Сиваша можно перерабатывать по схемам для слабых и крепких рассолов.

## Глава V

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

Химические исследования сивашских рассолов в течение длительного времени носили эпизодический характер и представляли собой анализы единичных случайных проб рапы, выполненные Фр. Гебелем (1838), Хр. Гассхагеном (1851), И. А. и А. С. Каблуковыми (1915), Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1917).

Систематические исследования химического состава рассолов Сиваша начались после Великой Октябрьской социалистической революции.

В 1926 г. они выполнены для северной части Западного Сиваша экспедицией АН УССР, возглавляемой Е. С. Бурксером (1928).

Наиболее полные и систематические материалы по химиче-

скому составу рассолов Западного и Восточного Сиваша получены Крымской соляной лабораторией в 1933—1936 гг. (В. М. Филиппео, 1936). Им же выполнены исследования по изотермическому испарению и охлаждению рапы (1936, 1937).

Работы станции по изучению процессов кристаллизации солей натрия, магния и калия из сивашских рассолов обобщены в 1948 г. в двух работах В. П. Ильинским. Однако вопросы кристаллизации солей и формирования рассолов в начальных стадиях испарения в то время были разработаны недостаточно.

С 1928 по 1933 г. изучением соляных озер Крыма и части Сиваша, примыкающей к Перекопским соляным озерам, занималась экспедиция Института физико-химического анализа АН СССР, возглавляемая академиком Н. С. Курнаковым. Сводка работ экспедиции дана в монографии «Соляные озера Крыма» (Н. С. Курнаков, В. Г. Кузнецов, А. И. Дзэнс-Литовский, М. И. Равич, 1936). Здесь же освещены некоторые вопросы геологии и гидрохимии Сиваша.

В послевоенные годы центр химических исследований был перенесен на рассолы Восточного Сиваша. Это соответствовало новым задачам галургической промышленности Крыма — обеспечения народного хозяйства магниальными продуктами и, в первую очередь, высокоогнеупорами. Выполнение указанной задачи потребовало разведки месторождения солей более мощного, чем Западный Сиваш.

Изучение Восточного Сиваша восполнило пробел в исследованиях Сиваша как единого водоема и дало материал о химическом составе рассолов по всей акватории бассейна.

Рассолы Сиваша являются концентратами воды Азовского моря и содержат качественно те же соли, что и морская вода.

Солевой комплекс рассолов состоит из солей NaCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgBr<sub>2</sub> KCl, CaSO<sub>4</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Из них хлористые и сернокислые соли натрия и магния преобладают в количественном отношении над остальными и определяют основные свойства этих рассолов, а также порядок выделения из них при испарении и охлаждении различных солей (галита, эпсомита, бишофита, мирабилита и др.).

Равновесие между этими солями выражается четверной взаимной водной системой  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , детально изученной Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1919) для температур 0° и 25° и другими исследователями в диапазоне температур —30° +185° (А. Г. Бергман, Н. П. Лужная, 1951; А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович, 1954).

На диаграмме океанической системы фигуративная точка

Солевой состав океана, морей и Сиваша (в % к солевой массе)

Соли	Океан (по Литмару)	Черное море	Азовское море	Восточный Сиваш				Западный Сиваш		
				Сиваш у Генгическа	Сиваш у Чонгарского пролива	Сиваш у Соляного	Сиваш у с. Рыбацкое	средний Сергеевский залив	Ярошкский залив	Западный водоем
NaCl	77,68	77,29	74,75	77,00	79,00	77,22	78,53	78,36	78,11	79,65
KCl	2,10	2,11	2,15			2,13	2,13	2,09	2,09	2,10
MgCl <sub>2</sub>	9,21	8,92	9,81	9,92	9,87	9,92	10,05	9,39	9,22	9,53
MgSO <sub>4</sub>	6,39	6,33	6,80	6,37	6,51	6,52	7,44	6,95	6,98	6,79
MgBr <sub>2</sub>	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23
CaSO <sub>4</sub>	3,70	3,64	3,79	4,37	3,65	3,84	1,63	2,82	3,13	1,37
Ca (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,74	1,52	2,72	1,86	0,76	0,16	0,14	0,21	0,25	0,33
Соленость, вес. %	3,53	1,83	1,03	1,35	4,08	11,54	17,88	12,89	10,94	20,51

рассолов Сиваша расположена в поле NaCl (рис. 7), в треугольнике, образованном диагональю NaCl—MgSO<sub>4</sub> и сторонами NaCl—MgCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>—MgSO<sub>4</sub>.

Сернистый кальций, углекислый кальций, соли калия и брома в солевом составе сивашских рассолов играют подчиненную роль. Их количество не превышает 3,5—4% суммы солей, тогда как содержание хлористого натрия достигает 76—77%.

По данным таблицы 9 можно судить о степени изменения состава солевого комплекса при переходе от воды Азовского моря с наименьшей соленостью через воды Черного моря и океана к сивашским рассолам с наибольшей соленостью.

Из этого сопоставления видно, что сивашские рассолы по составу солевой массы, если исключить углекислый и сернистый кальций, не отличаются от вод Азовского и Черного морей, а также от океанской воды. Этот важный вывод вытекает из сопоставления коэффициентов:

$$\frac{Mg^{2+} \cdot 100}{Cl^-}; \quad \frac{Na^+ \cdot 100}{Cl^-}; \quad \frac{Br^- \cdot 100}{Cl^-};$$

$$\frac{K^+ \cdot 100}{Cl^-} \text{ и др., вычисленных для морской воды и сивашских}$$

рассолов различных концентраций. Таким образом, сивашские рассолы близки по составу к океанской воде, находящейся в различных стадиях сгущения и разбавления, но отличаются, главным образом, по содержанию карбоната и сульфата кальция.

По мере увеличения солености солевой комплекс обедняется карбонатом кальция, а при известной концентрации и сернистым кальцием. Соответственно увеличивается наличие других солей — повышается процентное содержание хлоридов, сульфатов натрия, магния, калия. В более отчетливой форме характер изменения состава солевого комплекса при переходе от морской воды к сивашским рассолам проявляется при сопоставлении

$$\text{между собой коэффициентов } \frac{Ca^{2+} \cdot 100}{Cl^-}; \quad \frac{HCO_3^- \cdot 100}{Cl^-} \text{ и др.}$$

#### ГОДОВОЙ ЦИКЛ СИВАША

На необходимость изучения годового цикла изменения химического состава рапы соляных озер впервые указал Н. С. Курнаков (1917, 1927).

Как известно, состав и концентрация рассолов в изолированных или почти замкнутых водоемах в течение года претерпевают значительные изменения, обусловленные рядом причин. Помимо

## Химический состав

Место отбора пробы	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Тонкий пролив	0,547	0,0019	0,082	0,020	0,020	0,039
	0,601	0,0023	0,089	0,021	0,020	0,043
	1,131	0,0029	0,166	0,023	0,030	0,078
	1,354	0,0038	0,204	0,023	0,035	0,095
Чонгарский пролив	2,180	0,0072	0,291	0,021	0,050	0,153
	2,315	—	0,311	0,024	0,053	0,162
	2,934	0,0084	0,281	0,018	0,043	0,235
	3,366	0,0115	0,468	0,017	0,072	0,235
Шакалинское сужение	4,693	0,0178	0,658	0,026	0,105	0,326
	5,098	—	0,701	0,020	0,107	0,353
	6,065	0,0206	0,847	0,032	0,128	0,416
Соляное	6,118	—	0,905	0,015	0,135	0,428
	6,779	0,0230	0,983	0,015	0,140	0,476
	7,350	0,0260	0,060	0,033	0,120	0,520
	7,690	—	1,090	0,018	0,120	0,540
Южная оконечность Сиваша	10,100	0,0338	1,032	0,020	0,087	0,743
	10,853	0,0356	1,189	0,020	0,083	0,694
Западная ветвь, мыс Кугаран	3,920	0,0083	0,510	0,027	0,066	0,220
	9,102	0,0293	1,072	0,019	0,100	0,646
	12,020	0,0400	1,310	0,020	0,057	0,807
	14,210	0,0451	1,454	0,020	0,029	0,935

изменений концентрации рапы, связанных с ее осенне-зимними и весенне-летними сгущениями и разбавлениями, часто в озерах происходит переход из жидкой фазы в твердую различных солей (галита, эпсомита, мирабилита и др.). В связи с этим изменяется не только концентрация рапы, но и ее состав. Указанные изменения обычно носят временный, сезонный характер.

Наряду с этим возможны и другие изменения необратимого характера, происходящие под влиянием постоянно действующих факторов и ведущих к метаморфизации рапы и переходу ее из одного типа в другой.

Некоторые из этих изменений наблюдаются в Сиваше. Вода

Таблица 10

## рассолов Сиваша (вес. %)

Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	NaCl	MgBr <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Сумма
0,307	0,780	0,0021	0,058	0,105	0,050	0,024	1,014
0,338	0,860	0,0026	0,074	0,108	0,074	0,030	1,112
0,637	1,620	0,0045	0,140	0,197	0,074	0,030	2,062
0,760	1,934	0,0056	0,164	0,243	0,102	0,028	2,474
1,212	3,083	0,0088	0,236	0,411	0,145	0,032	3,925
1,290	3,242	—	0,255	0,435	0,154	0,032	4,158
1,080	3,746	0,0094	0,219	0,300	0,126	0,024	5,490
1,883	4,791	0,0138	0,379	0,620	0,232	0,024	6,045
2,628	6,684	0,0393	0,534	0,858	0,331	0,038	8,439
2,857	7,266	—	0,578	0,952	0,340	0,079	9,136
3,395	8,636	0,4730	0,710	1,062	0,396	0,043	10,856
3,436	8,754	—	0,736	1,093	0,446	0,016	11,038
3,811	9,694	0,0265	0,816	1,212	0,460	0,020	12,010
4,250	11,158	0,0305	0,993	1,271	0,385	0,041	13,506
4,370	11,099	—	1,032	1,285	0,378	0,023	13,845
5,575	14,132	0,0390	1,051	2,047	0,272	0,027	17,568
6,201	15,785	0,0410	1,261	1,705	0,263	0,026	19,081
2,300	5,850	0,0095	0,470	0,500	0,190	0,035	7,080
5,080	12,998	0,0388	1,064	1,670	0,318	0,026	16,116
6,860	17,432	0,0461	1,495	1,960	0,170	0,027	21,130
8,100	20,452	0,0520	1,752	2,210	0,076	0,026	24,568

Азовского моря, попадая в Сиваш, освобождается от известной части бикарбоната и сульфата кальция. В результате происходит переход их в твердую фазу. В Западном Сиваше летом наблюдается садка хлористого натрия. В холодные зимы имеет также место кристаллизация мирабилита и реже бигидрата. В Восточном Сиваше садка поваренной соли и мирабилита носит случайный характер и практически никакого влияния на состав сивашских рассолов не оказывает. Не получили здесь широкого развития и процессы метаморфизации рапы, в результате которых коэффициент  $\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$  резко снижается.

Годовой цикл изменения отдельных ионов солевого комплекса сивашских рассолов прослежен П. Т. Данильченко и автором (1953, 1954) в четырех различных пунктах восточной части Сиваша, а именно: в Тонком и Чонгарском проливах, в Шакалинском сужении, у Соляного и у м. Кугаран.

Данные наблюдений за период с 1946 по 1959 г. представлены в таблице 10.

На рисунке 5 показаны кривые изменения концентрации хлористого натрия и солёности в названных пунктах в течение года. Кривые изменения концентрации остальных составных частей солевого комплекса рассолов по своему характеру ничем не отличаются от представленных на рисунке.

В Западном Сиваше имеет место та же закономерность, за исключением месяцев, когда происходит садка галита и мирабилита.

На диаграммах (рис. 6) приведен годовой цикл изменений состава солевого комплекса сивашских рассолов у Соляного и мыса Кугаран.

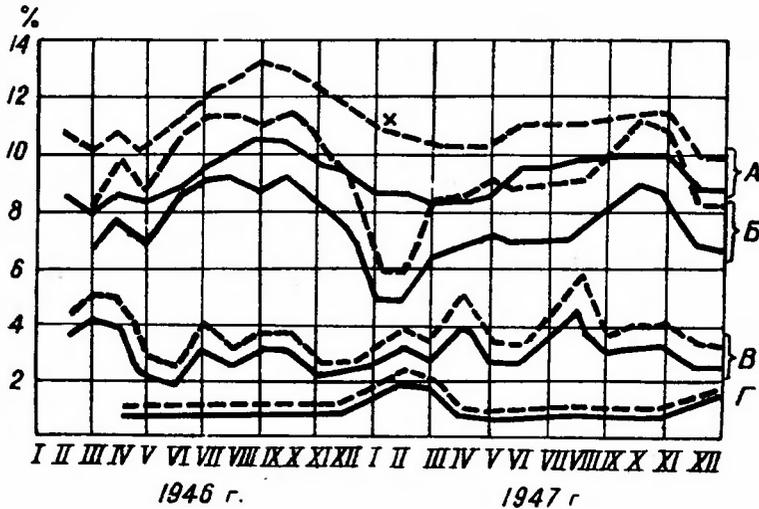


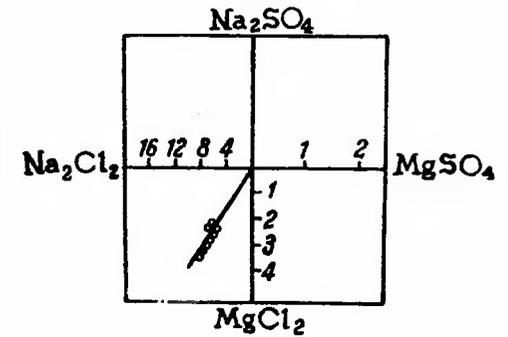
Рис. 5. Годовой цикл изменения суммы солей и содержания хлористого натрия в Восточном Сиваше. — — — сумма солей, — — — хлористый натрий, x — садка мирабилита, А — Соляное, Б — Шакалинское сужение, В — Чонгарский пролив, Г — Тонкий пролив.

На этих диаграммах фигуративные точки, выражающие зависимость между отдельными компонентами, лежат на луче, проходящем через точку чистой воды. Такое расположение фигуративных точек возможно только в случаях упаривания рассолов или разбавления их водой и указывает, что сивашские рассолы в течение всего года только в Западном Сиваше достигают точки насыщения по отношению к хлористому натрию. Случаям садки мирабилита соответствуют точки I и II.

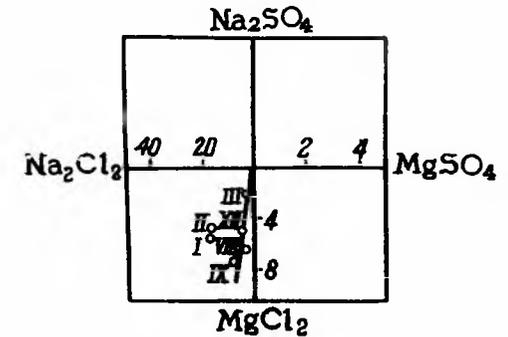
Луч кристаллизации рассолов Сиваша в диаграмме, построенной по Енеке, приведен на рис. 7. Линия NaCl — А отвечает лучу кристаллизации поваренной соли из естественных рассолов. Линия NaCl — В отвечает тем рассолам, из которых в зимние месяцы частично выкристаллизовался мирабилит.

#### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СОЛЕВОГО КОМПЛЕКСА РАССОЛОВ СИВАША ПРИ ИСПАРЕНИИ И ОХЛАЖДЕНИИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Рассолы Сиваша дают возможность проследить изменения состава солевого комплекса морской воды при ее концентрировании в природных условиях вплоть до садки галита. О характере этих изменений можно судить, исходя из данных определения абсолютного и относительного содержания отдельных ионов в рассолах различных концентраций.



а



б

Рис. 6. Годовой цикл изменения состава рассола Сиваша (по Левенгерцу): а — у Соляного, б — у мыса Кугаран.

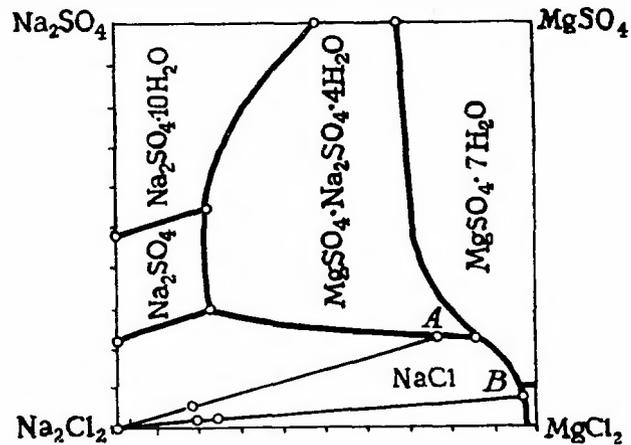


Рис. 7. Диаграмма системы Na, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O при 25° с нанесенными составами рассолов Сиваша. Линия NaCl — А отвечает лучу кристаллизации хлористого натрия из естественных рассолов, NaCl — В рассолах, из которых частично выкристаллизовался мирабилит.

По мере сгущения морской воды увеличивается ее соленость, и до начала кристаллизации хлористого натрия содержание ряда ионов (натрия, калия, магния, брома) изменяется прямо пропорционально концентрации рапы (табл. 11, рис. 8). Исключение из этого составляют ионы Ca<sup>2+</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Содержание ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в сивашских рассолах при их сгущении в природных условиях изменяется прямолинейно в зависимости от концентрации хлора (или суммы солей) вплоть до содержания последнего 7,3% (соленость 13,5‰).

При более высоких концентрациях эта закономерность нарушается. На соответствующих прямых появляются точки излома. В рассолах начинает уменьшаться относительное содержание ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в эквивалентных количествах, что указывает на садку гипса. При дальнейшем испарении сивашских рассолов, когда концентрация становится близкой к кристаллизации хлористого натрия, практически весь сульфат кальция переходит в твердую фазу и содержание иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в рапе вновь возрастает.

Содержание гидрокарбонатного иона в сивашских рассолах до концентрации солей 16% в первом приближении не зависит от

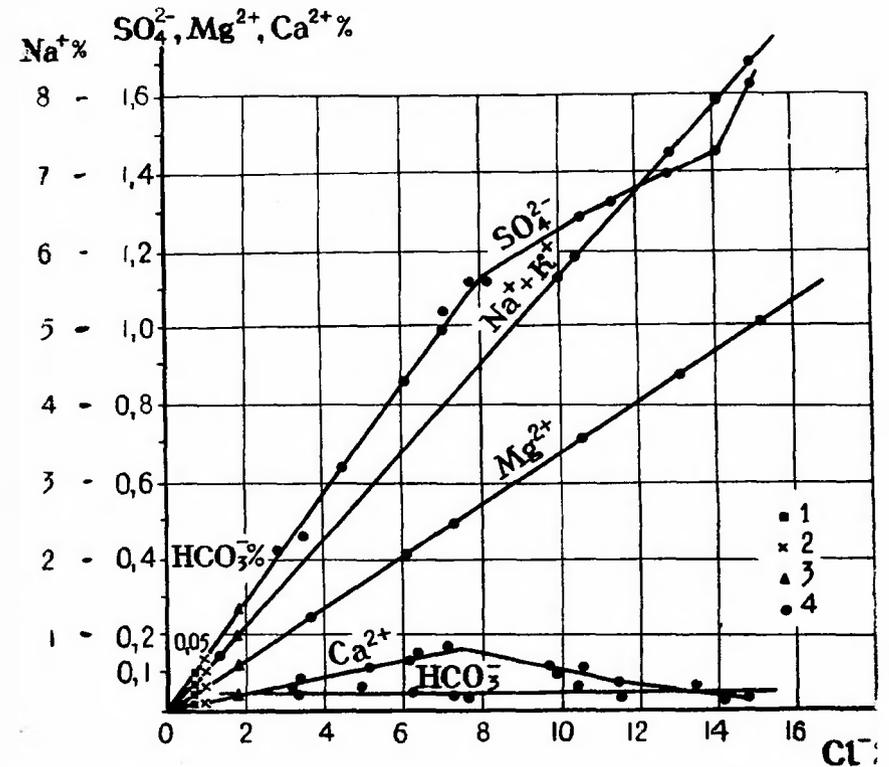


Рис. 8. Изменение ионного состава рассолов Сиваша в зависимости от концентрации ионов хлора: 1 — вода Азовского моря, 2 — вода Черного моря, 3 — вода океана, 4 — рассолы Сиваша.

солености. Ему соответствует прямая линия, параллельная оси абсцисс. При дальнейшем концентрировании рассолов их щелочность нарастает.

Точки, характеризующие зависимость содержания Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> от концентрации Cl<sup>-</sup>, несколько разбросаны по полю диаграммы, что связано со свойством сульфата и карбоната кальция давать пересыщенные растворы и микробиологическим разложением сульфата кальция.

Следует отметить, что фигуративные точки состава вод океана, Черного и Азовского морей лежат на тех же прямых, где

расположены точки состава сивашских рассолов. Это подчеркивает близость химического состава рассолов Сиваша к воде открытых морей и океана.

В связи с кристаллизацией гипса, карбонатов кальция и, частично, магния по мере концентрирования рассолов непрерывно

Изменение химического  
(в природных условиях в зависимости

d	Содержание в весовых %									
	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>
1,0035	0,574	0,0019	0,089	0,019	0,020	0,042	0,012	0,309	0,813	0,072
1,0153	1,231	0,0044	0,183	0,023	0,034	0,085	0,025	0,669	1,767	0,151
1,0185	1,874	0,0065	0,271	0,020	0,046	0,130	0,039	1,015	2,682	0,223
1,0292	2,475	0,0084	0,358	0,020	0,060	0,170	—	1,395	3,545	0,283
1,0394	3,069	0,0106	0,443	0,020	0,067	0,212	—	1,730	4,343	0,373
—	3,366	0,0115	0,468	0,017	0,072	0,235	—	1,883	4,791	0,379
—	4,568	0,0156	0,666	0,027	0,100	0,310	—	2,580	6,579	0,558
1,0778	5,495	—	0,792	0,020	0,118	0,379	0,110	3,193	7,886	0,656
1,0811	5,899	0,0196	0,841	0,014	0,129	0,406	—	3,314	8,490	0,680
1,0857	6,113	—	0,896	0,014	0,136	0,427	—	3,429	8,722	0,722
1,0941	7,007	0,0238	0,991	0,016	0,147	0,465	—	3,977	10,114	0,814
1,1018	7,778	—	1,048	0,020	0,137	0,538	0,156	4,204	11,120	0,915
1,1272	9,084	—	1,099	0,061	0,091	0,650	0,187	4,911	12,980	1,168
—	9,902	0,0337	1,265	0,030	0,100	0,722	—	5,559	14,127	1,314
1,1464	10,550	0,0350	1,279	0,027	0,099	0,723	—	5,975	15,186	1,324
1,1665	11,250	0,0370	1,424	0,032	0,080	0,838	—	6,306	16,030	1,565
1,1679	11,424	—	1,436	0,029	0,075	0,839	—	6,424	16,340	1,601
1,1835	13,060	—	1,48	0,023	0,05	0,97	—	7,30	18,51	1,72
1,2011	14,19	0,0482	1,51	0,024	0,04	1,01	—	7,85	19,92	1,78
1,2200	15,010	0,0511	1,687	0,037	0,038	1,035	0,302	7,856	21,280	2,040
1,2220	15,450	0,0525	1,715	0,044	0,033	1,071	0,310	8,107	21,880	2,096

падает содержание на 100 частей хлора ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> с 15 до 11, Ca<sup>2+</sup> с 3 до 0,25 и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> с 3,3 до 0,3, что в сумме составляет около 10 частей ионов на 100 частей хлора. В соответствии с этим на такую же величину снижается коэффициент  $\frac{\Sigma}{Cl^-}$  — с 1,86 до

состава рассолов Сиваша  
от содержания хлора и солености)

Таблица 11

MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Σ	MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub>	Содержание на 100 частей хлора						
					HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Σ
0,110	0,048	0,025	1,065	0,66	3,32	15,50	0,34	3,48	7,32	2,09	1,86
0,215	0,088	0,028	2,251	0,70	1,87	14,87	0,36	2,76	6,90	2,03	1,83
0,330	0,132	0,022	3,395	0,68	1,07	14,46	0,34	2,47	6,94	2,11	1,81
0,434	0,184	0,024	4,481	0,67	0,81	14,44	0,34	2,42	6,87	—	1,81
0,534	0,204	0,023	5,554	0,70	0,65	14,44	0,35	2,18	6,91	—	1,81
0,620	0,232	0,024	6,047	0,62	0,51	13,90	0,34	2,14	6,98	—	1,80
0,772	0,313	0,035	8,258	0,72	0,59	14,59	0,34	2,19	6,77	—	1,81
0,963	0,381	0,024	9,910	0,68	0,37	14,41	—	2,15	6,90	2,01	1,80
1,053	0,422	0,016	10,601	0,65	0,29	14,26	0,33	2,19	6,88	—	1,80
1,101	0,449	0,016	11,010	0,66	0,23	14,66	—	2,22	6,98	—	1,80
1,167	0,483	0,020	12,622	0,70	0,23	14,14	0,34	2,10	6,63	—	1,80
1,387	0,449	0,024	13,895	0,66	0,26	13,47	—	1,71	6,92	2,02	1,79
1,625	0,238	0,081	16,092	0,72	0,67	12,10	—	1,00	7,16	2,06	1,77
1,738	0,306	0,040	17,578	0,73	0,30	12,70	0,34	—	7,23	—	1,77
1,783	0,313	0,032	18,658	0,74	0,28	12,12	0,33	0,94	6,85	—	1,77
2,045	0,245	0,040	19,925	0,77	0,28	12,66	0,33	0,74	7,45	—	1,77
2,021	0,224	0,040	20,229	0,79	0,25	12,54	—	0,66	7,35	—	1,77
2,44	0,16	0,029	22,90	0,70	0,18	11,35	—	0,38	7,40	—	1,76
2,86	0,12	0,032	24,75	0,69	0,17	10,68	0,33	0,28	7,25	—	1,75
2,424	0,087	0,049	26,490	0,84	0,24	11,24	0,34	0,25	6,90	2,04	1,76
2,517	0,062	0,060	27,280	0,83	0,29	11,10	0,34	0,21	6,94	2,00	1,76

1,76. Значения других коэффициентов  $\frac{Mg^{2+} \cdot 100}{Cl^-}$ ;  $\frac{K^+ \cdot 100}{Cl^-}$ ;  $\frac{Br^- \cdot 100}{Cl^-}$  подвержены случайным колебаниям, которые не влияют на общий ход закономерностей распределения этих ионов в рассолах.

Химический состав рассолов на всех стадиях концентрирования до кристаллизации хлористого натрия приведен в таблице 11. Эти данные по коэффициенту метаморфизации рассолов, абсолютному и относительному содержанию брома, магния и других компонентов солевой массы рапы заметно расходятся с имеющимися в литературе. Так, по данным В. П. Ильинского (1948), содержание брома в рассолах Сиваша концентрации начала садки хлористого натрия составляет 0,033% (400 г/м<sup>3</sup>) и хлорбромный коэффициент равен 0,22. Данные же, приведенные здесь, показывают, что концентрация брома в сивашских рассолах указанной солености около 0,525% (675 г/м<sup>3</sup>) и хлорбромный коэффициент равен 0,34, т. е. не отличается от океанического и ныне установленного для рассолов Сиваша других концентраций. Расхождения в содержании магния, сульфатов, коэффициенте метаморфизации и др. (за исключением бикарбонат-иона и плотности рассолов) менее существенны.

Таблица 12

Некоторые коэффициенты рассолов Сиваша различной концентрации до концентрации садки галита

d	$\frac{MgSO_4}{Br^-}$	$\frac{NaCl}{KCl}$	$\frac{NaCl}{\Sigma}$	$\frac{MgCl_2}{KCl}$	$\frac{Br^-}{HCO_3^-}$
1,0035	37,8	34,2	0,742	4,80	0,10
1,0153	34,4	34,6	0,763	4,32	0,19
1,0185	34,4	35,0	0,768	4,45	0,32
1,0778	35,0	34,9	0,774	4,26	0,94
1,1018	34,7	34,2	0,779	4,38	1,32
1,1272	37,8	34,9	0,785	4,50	1,51
1,1665	38,3	—	0,785	—	1,16
1,2200	39,9	33,7	0,781	3,96	1,38
1,2220	40,0	33,4	0,780	3,96	1,19

В таблице 12 приведены некоторые коэффициенты, имеющие важное теоретическое и практическое значение для технологии переработки рассолов и, в частности, коэффициент солеродности  $\frac{NaCl}{\Sigma}$ , который дает возможность регулировать процесс добычи

хлористого натрия, коэффициент калиености  $\frac{NaCl}{KCl}$ , необходимый для оценки Сиваша как сырьевой базы калийных солей, бромщелочной коэффициент  $\frac{Br^-}{HCO_3^-}$ , указывающий на потреб-

ность в кислоте для разрушения щелочности рапы при производстве брома и др.

Дальнейшее испарение сивашских рассолов при 25° приводит к кристаллизации хлористого натрия (рис. 7).

При метастабильном испарении, согласно открытому Н. С. Курнаковым и В. И. Николаевым (1938) «солнечному пути» кристаллизации солей из океанической воды, следующей твердой фазой будет эпсомит, который при последующем концентрировании морской воды превращается к сакиит.

Дальнейший путь кристаллизации солей из сивашских рассолов, по материалам исследований В. П. Ильинского, В. М. Филиппео, Д. И. Сапирштейна, идет с выделением карналлита.

Таблица 13

Химический состав сивашских рассолов при различных стадиях испарения

	Плотность г/см <sup>3</sup>	Весовые %					Содержание брома, кг/м <sup>3</sup>
		MgCO <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	сумма	
Начало кристаллизации хлористого натрия	1,2220	2,096	2,517	0,627	21,880	27,120	0,675
Начало кристаллизации эпсомита	1,308	9,51	13,00	2,87	6,35	32,13	3,480
Начало кристаллизации карналлита*	1,320	7,89	18,60	4,12	2,95	33,56	4,180

\*) Данные для точки кристаллизации карналлита приводятся по результатам исследований В. П. Ильинского (1948). Для других точек данные получены при изучении испарения рассолов в природных (1) и изотермических (2) условиях.

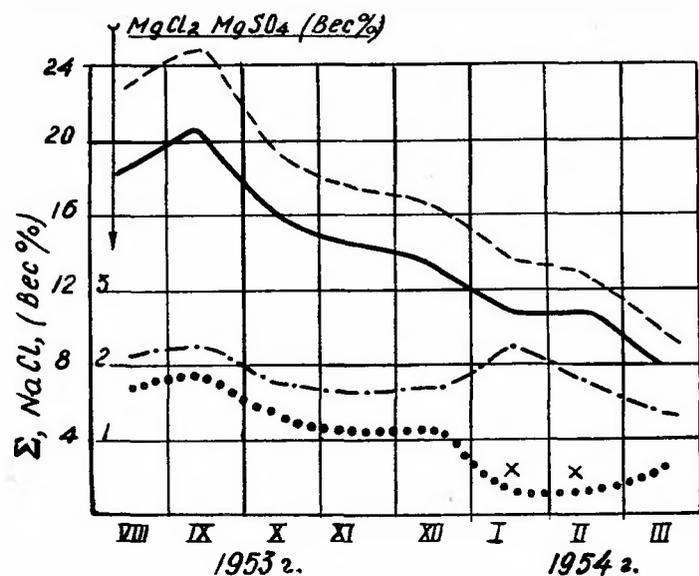


Рис. 9. Изменение концентрации сивашских рассолов в проливе Кугаран зимой 1953/1954 г. --- сумма солей, — хлористый натрий, - · - · хлористый магний, ····· сернокислый магний, x — кристаллизация мирабилита.

Несколько иначе представил этот путь М. Г. Валяшко (1962). На основании детального критического рассмотрения фактического материала указанных исследований он пришел к выводу, что ими пропущена кристаллизация сильвина.

Учитывая ошибки и некоторые неточности предыдущих исследований, в таблице 13 даны составы рассолов в точках кристаллизации хлористого натрия и сульфата магния.

Химический состав рассолов

	Удельный вес	Весовые %			
		NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>
10/XII 1953 г.	1,1189	13,00	1,06	1,67	0,32
20/I 1954 г.	1,1057	10,75	0,22	2,23	0,43
10/II 1954 г.	1,0988	10,29	2,26	1,77	0,46
10/III 1954 г.	1,0700	7,31	0,60	0,88	0,30

Представляет интерес процесс выделения твердых фаз при охлаждении сивашских рассолов. Он изучен в природных условиях в январе—феврале 1954 г., когда температура рапы понижалась до  $-10^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$ . В Сиваше при этом наблюдалась кристаллизация льда, мирабилита и бигидрата хлористого натрия.

Переход солей в твердую фазу привел к резкому изменению солевой массы рассолов (рис. 9), которое на графике изменения концентрации во времени выражалось в нарушении симбатности между кривыми, соответствующими солености и содержанию хлоридов и сульфатов натрия и магния. В рассолах, вследствие смещения равновесия  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  слева направо и кристаллизации мирабилита уменьшилось содержание сульфата магния и повысилась концентрация хлорида магния (табл. 14).

Рассолы (табл. 15, случай II) при охлаждении теряют на каждую весовую часть иона магния  $\text{Cl}^-$  1,68,  $\text{Na}^+$  — 1,53,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,72 весовых частей, что в сумме составляет 3,96 весовых частей. Изменение содержания этих компонентов соответствует уменьшению коэффициента  $\frac{\text{сумма солей}}{\text{Mg}^{2+}}$  с 26,2 до 22,2. Пересчет на соли

показывает, что на каждую весовую часть иона магния перешло в твердую фазу 2,74 части хлористого натрия и 1,27 части сульфата натрия (или 2,93 части мирабилита). Аналогичный пересчет для случая II указывает на то, что хлористый натрий, выкристаллизовавшийся в Сиваше в виде бигидрата, в связи с повышением температуры перешел в жидкую фазу.

Как в случае II, так и в случае III на садку глауберовой соли указывает также резкое снижение коэффициента метаморфизации рассолов с 0,66 до 0,10—0,15, а на кристаллизацию бигидрата — снижение содержания хлористого натрия в солевом комплексе рассолов.

Таблица 14

Сиваша в проливе Кугаран

Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	сумма солей	% к сумме солей			$\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$
		NaCl	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	
0,026	16,12	80,5	6,60	10,35	0,64
0,026	13,70	78,3	1,61	16,30	0,10
0,024	12,84	80,7	2,04	13,80	0,15
0,024	9,13	80,1	6,56	9,72	0,68

Таблица 15

Содержание отдельных компонентов солевой массы Западного Сиваша по отношению к одной весовой части иона магния

	Рассолы до охлаждения	Рассолы после охлаждения	
		10.1	20. II. 54 г.
Cl <sup>-</sup>	I	II	III
Mg <sup>2+</sup>	14,90	13,22	15,10
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,68	0,77	1,16
Mg <sup>2+</sup>	8,41	6,88	8,23
Mg <sup>2+</sup>	26,2	22,2	25,7
Сумма солей	0,66	0,10	0,15
Mg <sup>2+</sup>			
Mg SO <sub>4</sub>			
Mg Cl <sub>2</sub>			

Кристаллизация мирабилита в Сиваше в зимние месяцы наблюдалась неоднократно. Выделявшийся из рассолов сульфат волнами выбрасывается на берег. Состав мирабилита, добытого на Арабатской стрелке в 1951 г. и пролежавшего на берегу до лета, следующий (в %): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 99,40; NaCl — 0,17; MgSO<sub>4</sub> — 0,44, нерастворимый остаток — 0,20.

#### ЩЕЛОЧНОСТЬ РАССОЛОВ СИВАША И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ

На исследование щелочности рассолов было обращено внимание после того, как В. П. Ильинский и В. М. Филиппео (1928) нашли, что производство брома из щелочной рапы, вследствие реакции  $2\text{OH}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ , сопряжено с высокими потерями хлора. В связи с этим ими разработан метод подкисления рапы в бромном производстве. Одновременно они изучили изменение щелочности при изотермическом испарении рапы.

Значение щелочности рассолов для технологии и экономики йодо-бромного производства подробно рассмотрено В. И. Ксензенко и А. С. Стасиневичем (1961).

Щелочность рассолов и связанная с ней кристаллизация карбоната кальция определяют процессы формирования сивашских

рассолов в природных условиях и имеют большое практическое значение для производства брома и гидрооксида магния.

В Сиваше, как и в других соляных водоемах, генетически связанных с морем, имеет место равновесие:

CO<sub>2</sub> (в воздухе)

↓↑

CO<sub>2</sub> (в воде) + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ⇌ H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ 2H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

RCO<sub>3</sub> (тверд.) + H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ⇌ R (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

↓↑

RCO<sub>3</sub> (в воде) + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

↓↑

RCO<sub>3</sub> (тверд.),

где R — Ca<sup>2+</sup> или Mg<sup>2+</sup>. Состояние этого равновесия изменяется в зависимости от температуры, концентрации рассола и парциального давления углекислого газа воздуха. Наряду с этим, рассолы Сиваша находятся в равновесии с карбонатами кальция и магния иловых отложений. Карбонаты кальция в сивашских рассолах присутствуют вместе с бикарбонатами. В рассолах невысокой концентрации общее количество угольной кислоты (свободной и связанной в форме карбонатов и бикарбонатов) несколько превышает то количество, которое необходимо для превращения карбоната кальция в бикарбонат.

При увеличении концентрации рассолов, вследствие понижения растворимости углекислого газа воздуха, равновесие смещается в сторону образования карбонатов. При понижении концентрации имеет место обратное явление.

По мере концентрирования рассолов бикарбонаты превращаются в карбонаты. При дальнейшем увеличении концентрации рассолов, после перехода в твердую фазу большей части карбоната кальция, происходит превращение карбоната магния в оксикарбонаты переменного состава (П. Т. Данильченко, М. И. Равич, 1927).

В полном соответствии с этими данными находятся результаты электрометрического титрования сивашских рассолов серной кислотой.

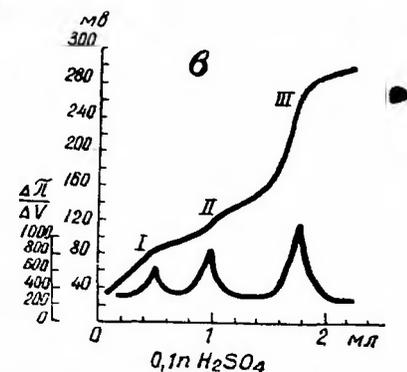
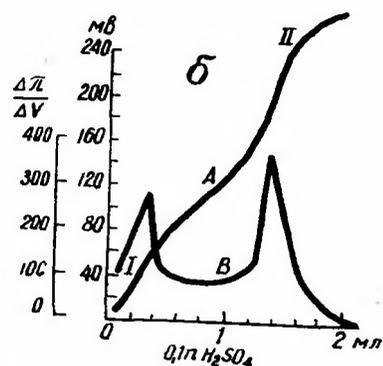
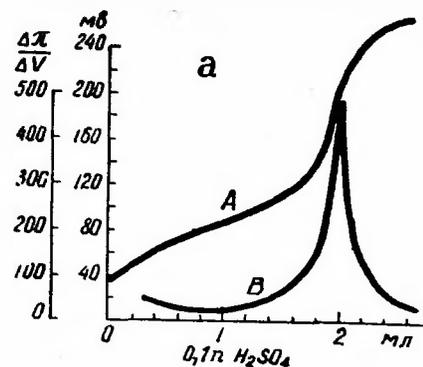


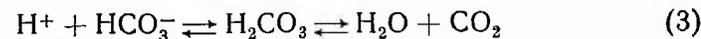
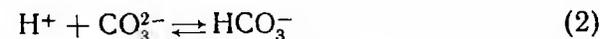
Рис. 10. Простые и дифференциальные кривые титрования рассолов Сиваша 0,1-нормальным раствором серной кислоты: а — рассолы солености ниже 8%, б — выше 8%, в — выше 22%.

При титровании слабых рассолов, в которых содержание карбонатного иона практически равно нулю, на простых и дифференциальных кривых электрометрического титрования наблюдается только один скачок потенциала (рис. 10 а), отвечающий взаимодействию бикарбоната с серной кислотой.

При титровании рассолов более высокой концентрации (8—9% солей и выше) на кривых электрометрического титрования наблюдаются два скачка потенциала, один из которых отвечает превращению карбоната в бикарбонат, а другой — взаимодействию бикарбоната с серной кислотой (рис. 10 б).

При титровании рассолов еще более высокой концентрации — 22% солей и выше, когда концентрация бикарбонатного иона становится практически равной нулю, т. е. когда в рассолах в заметных количествах появляются  $\text{OH}^-$ , на соответствующих кривых отмечается три скачка потенциала (рис. 10 в). Один из этих скачков (1) отвечает взаимодействию иона водорода с ионом гидроксила; второй — переходу карбонатного иона в бикарбонат (2) и, наконец, третий —

взаимодействию гидрокарбонатного иона с ионом водорода (3), сопровождающемуся образованием свободной угольной кислоты:



Карбонаты и бикарбонаты придают сивашским рассолам слабощелочные свойства. pH этих рассолов колеблется в пределах 7,5—8,2.

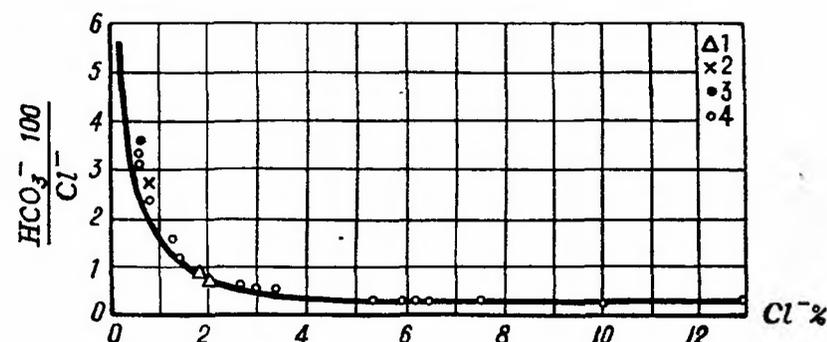


Рис. 11. Зависимость между коэффициентом карбонизации и содержанием хлора: 1 — вода океана, 2 — вода Черного моря, 3 — вода Азовского моря, 4 — рассолы Сиваша.

Сивашские рассолы подчиняются закону изменения коэффициента карбонизации  $\left(\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}\right)$  в гидросфере, установленному П. Т. Данильченко и Н. С. Спирос (1933). Согласно этому закону, произведение из коэффициента карбонизации на соленость (сумму солей) природных вод, находящихся в равновесии с твердой фазой (карбонатом кальция) и углекислым газом воздуха в пределах  $\pm 10\%$ , есть величина постоянная:

$K \cdot S = \text{const}$ , где  $K$  — коэффициент карбонизации;  $S$  — соленость.

Эта зависимость, выраженная графически в прямоугольной системе координат, представляет собой равностороннюю гиперболу, отнесенную к асимптотам как осям координат (рис. 11).

В полном согласии с законом изменения коэффициента карбо-

Изменение коэффициента карбонизации рассолов

Ионы и коэффициент карбонизации	Океан (по Диттмару)	Средиземное море (по Наттереру)	Черное море (среднее значение)	Азовское море (среднее значение)
Cl <sup>-</sup> %	1,932	2,146	1,000	0,586
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> %	0,0152	0,0157	0,0190	0,0208
$\frac{HCO_3^- \cdot 100}{Cl^-}$	0,79	0,73	0,90	3,55

низации в гидросфере коэффициент  $\frac{HCO_3^- \cdot 100}{Cl^-}$  сивашских рассолов

изменяется обратно пропорционально солёности (табл. 16).

Фигуративные точки сивашских рассолов невысоких концентраций, а также воды Азовского и Черного морей, лежат в области, ограниченной с одной стороны гиперболой — линией равновесных состояний, а с другой — линией пересыщенных растворов. Это также указывает на то, что сивашские рассолы невысоких концентраций по отношению к карбонату кальция пересыщены.

Так, в рассолах Сиваша концентрация гидрокарбонатного иона в среднем равна 0,022%, в воде Азовского моря — 0,021%, в воде Черного моря — 0,019%, тогда как в воде океана она составляет в среднем 0,015%.

В Южном Сиваше пересыщение карбонатом кальция ликвидируется. Содержание гидрокарбонатного иона в этой части Сиваша в среднем составляет 0,016%.

В северной части Восточного Сиваша, примыкающей к Азовскому морю, а также на всем протяжении Западного Сиваша, содержание гидрокарбонатного иона в рассолах несколько выше и достигает 0,020%, приближаясь по своей величине к содержанию гидрокарбонатного иона в водах Азовского и Черного морей.

Следует отметить, что в Шакалинском сужении, несмотря на приток воды реки Салгир, содержание бикарбонатов в рассолах не выше, чем в других районах Сиваша.

Состояние пересыщения рассолов карбонатами в отдельных частях водоема следует отнести за счет ряда причин:

1. Способность карбоната кальция давать стойкие пересыщенные растворы.

2. Пересыщение карбонатами вод Азовского и Черного морей — основных источников питания Сиваша.

Таблица 16

Сиваша в зависимости от концентрации хлора

Тонкий пролив	Восточный Сиваш				Западный Сиваш	
	Чонгарский пролив	Шакалинское сужение	Соляное	южная часть	Средний водоем	Западный водоем
0,748	2,01	5,626	6,455	10,540	12,902	14,210
0,0200	0,0215	0,0215	0,0160	0,0160	0,0207	0,0200
2,86	1,07	0,43	0,25	0,15	0,16	0,14

3. Взаимодействие рассолов с иловыми отложениями, содержащими, кроме карбоната кальция, основные карбонаты магния и доломит, растворимость которых выше, чем карбоната кальция.

4. Образование бикарбонатов в результате биохимических процессов восстановления сульфатов органическим веществом, сопровождающихся выделением сероводорода. Эти процессы в Сиваше имеют повсеместное распространение.

Абсолютная концентрация гидрокарбонатного иона в рассолах Сиваша колеблется в пределах, близких к средней величине, и почти не зависит от общей солёности рапы (рис. 8).

Поскольку сивашские рассолы насыщены по отношению к карбонату кальция, то, по мере их концентрирования, наблюдается переход бикарбоната кальция в твердую фазу в форме карбоната кальция. Соответственно этому, в рассолах уменьшается относительное количество ионов кальция и гидрокарбонатного иона.

Характер этих изменений показывают кривые (рис. 11, 12), выражающие зависимость между содержанием хлора в рассолах, кальциевым коэффициентом  $\frac{Ca^{2+} \cdot 100}{Cl^-}$  и коэффициентом

$$\text{карбонизации } \frac{HCO_3^- \cdot 100}{Cl^-}.$$

Приведенная кривая (рис. 12) состоит из двух ветвей, пересекающихся в точке, соответствующей содержанию хлора 7,3—7,5% и концентрации солей, равной 13—13,5%. Левая ветвь кривой отвечает кристаллизация карбоната кальция, правая — кристаллизация гипса и продолжающемуся выделению углекислого кальция.

Главная масса карбоната кальция (до 80%) садится в интервале концентраций хлора 1—2% или суммы солей 1,8—3,6%.

Осадок карбоната кальция, полученный при изотермическом испарении сивашских рассолов в интервале концентрации 2—5%, содержал 97,97% CaCO<sub>3</sub>, 0,95% MgCO<sub>3</sub> и 1,29% CaSO<sub>4</sub>.

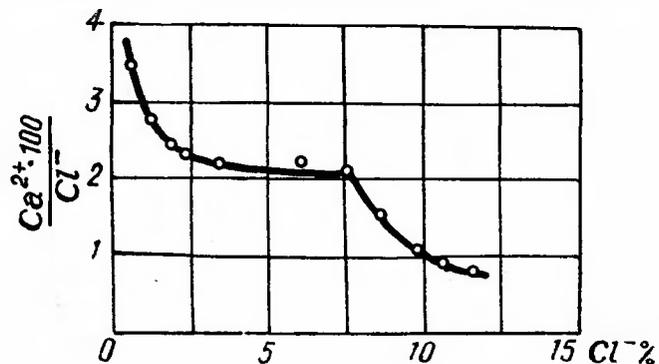


Рис. 12. Изменение  $\frac{Ca^{2+} \cdot 100}{Cl^-}$  при концентрировании рассолов Сиваша в природных условиях.

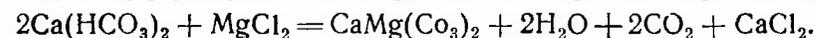
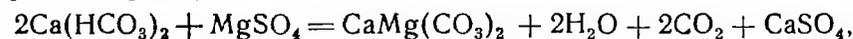
Это дает основание предполагать, что карбонат кальция в Сиваше и других соляных водоемах выделяется в форме твердого раствора карбоната магния в карбонате кальция арагонитового типа\*, с содержанием 1—1,3% MgCO<sub>3</sub> или доломита.

При изучении карбонатности илов Сиваша М. Ф. Стащук, В. А. Супрычев и М. С. Хитрая (1964) обнаружили дьюит — комоватую коллоидную форму карбоната кальция. Кроме того, ими был найден мелкокристаллический доломит. Последний был диагностирован термографически по эндотермическому эффекту при 720°. Количество доломита, по данным авторов, составляет примерно 8—10% карбоната кальция.

Генезис доломита пока не выяснен. Он получается, по-видимому, при реакции между магниезиальными солями рассолов и бикарбонатом кальция, содержащимся в рапе или поступающим с пресными водами (реакция Гейдингера — Мариньяка, предло-

\* П. Клюд (1962), Дж. Китано и Д. Гуд (1962) подтвердили образование арагонита в морской воде, близкой по концентрации к рассолам Сиваша, особенно в теплые месяцы, когда соленость воды возрастает, а парциальное давление углекислого газа падает.

женная Н. С. Курнаковым, для объяснения процесса метаморфизации рапы):



#### ЗНАЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАПЫ СИВАША

Изучение щелочности рассолов, помимо теоретического интереса, имеет большое практическое значение, так как она определяет в ряде случаев технологические свойства рапы.

При производстве брома щелочность рассолов обуславливает течение ряда побочных процессов, которые приводят к увеличению расхода хлора и брома для образования кислородсодержащих кислот. Чтобы избежать потери хлора, рассолы обычно подкисляют серной кислотой до pH-3—4.

Как показатель технологической характеристики рассолов В. П. Ильинским (1948) предложен бромщелочной коэффициент, который представляет собой отношение содержания ионов брома

и бикарбоната, выраженное в весовых процентах  $\left( \frac{Br^-}{HCO_3^-} \right)$

(табл. 12).

При производстве рапной гидроокиси магния по известковому методу наличие в рапе Сиваша бикарбонат-иона, вследствие реакции  $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + H_2O$ , приводит к повышению содержания окиси кальция в готовом продукте. Для получения окиси магния с низким содержанием окиси кальция бикарбонат-ион разрушают кислотой или осаждают известью. Эти процессы получили название декарбонизации рапы.

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИПСА В СИВАШЕ

Для того чтобы избежать загрязнения поваренной соли гипсом, необходимо предвзительно его выделить. В связи с этим исследование процесса кристаллизации гипса имеет большое практическое значение.

На долю сернокислого кальция приходится до 4% суммы солей, находящихся в сивашских рассолах. Эти рассолы, а также вода Азовского моря, по сравнению с океаном и Черным морем характеризуются повышенным относительным содержанием

сульфатов  $\left(\frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}\right)$ . Сульфатный коэффициент для океана и

Черного моря соответственно равен 13,93 и 14,08. В Азовском море он достигает 14,80, а у Генического пролива — 15,03.

В Восточном Сиваше этот коэффициент снижается до 14,45—14,48, практически не изменяясь вплоть до садки гипса. Такое значение коэффициента характерно почти для всей акватории восточной ветви Сиваша.

Повышенное относительное содержание сернокислого кальция в рассолах Сиваша приводит к смещению точки начала кристаллизации гипса при испарении рассолов.

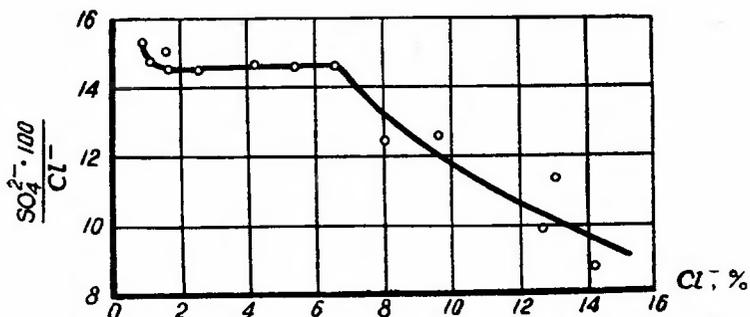


Рис. 13. Изменение  $\frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  при концентрировании рассолов Сиваша в природных условиях.

При движении с севера на юг от Генического пролива до Соляного и на запад до мыса Кугаран наблюдается понижение сульфатного коэффициента (рис. 13). Некоторое снижение этого коэффициента (с 15,03 до 14,46) наблюдается в сивашских рассолах до концентрации 4—4,5% солей, или по хлору до 2—2,5%, т. е. задолго до начала кристаллизации гипса. При дальнейшем концентрировании сульфатный коэффициент не изменяется, вплоть до концентрации 13—13,5% солей, или по хлору до 7,3—7,5%. В этих пределах концентрация сульфата кальция в рассолах увеличивается пропорционально содержанию хлора. При концентрации солей выше 13—13,5% наблюдается резкое сниже-

ние сульфатного коэффициента, связанное с началом кристаллизации гипса.

Этой же концентрации соответствует перелом и резкое снижение коэффициента  $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  (рис. 12).

В природных условиях и при изотермическом испарении рассолов по мере увеличения концентрации хлора и суммы солей изменяется и концентрация сульфата кальция (рис. 14). Кривая, выражающая этот процесс, состоит из двух ветвей, пересекающихся в точке, отвечающей началу кристаллизации гипса. Эта точка соответствует содержанию сульфата кальция в рассоле 0,53%, сумме солей 13,5% и содержанию хлора 7,3%.

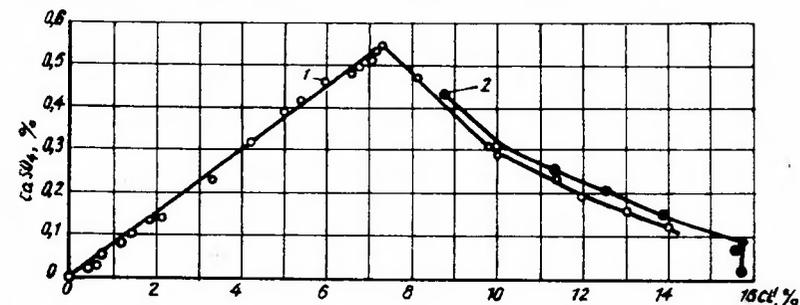
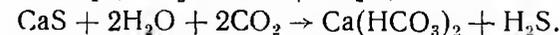
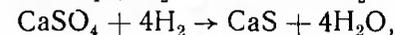


Рис. 14. Изменение содержания сульфата кальция в рассолах Сиваша при естественном (1) и изотермическом (2) испарении (изотермическое испарение по данным В. М. Филиппео и В. П. Ильинского).

Вправо от точки начала кристаллизации гипса кривые содержания его в рассолах в естественных и лабораторных условиях совпадают. Отставание кристаллизации гипса при лабораторном испарении сивашских рассолов обусловлено известной склонностью  $\text{CaSO}_4$  к образованию стойких пересыщенных растворов. Пересыщение резко снижается после образования первых кристаллов гипса, и дальнейший путь его выделения почти однозначен с кристаллизацией в природных условиях. Часть гипса в Сиваше подвергается восстановлению до сероводорода под воздействием микробиологических процессов, установленных П. Т. Данильченко и Н. И. Чигириным (1926). Эти процессы схематично выражаются так:



Гидрокарбонат, по отношению к которому сивашские рассолы насыщены, выделяется в твердую фазу в виде карбоната кальция.

Выделяющийся при этом сероводород участвует в образовании темно-серой и черной лечебной грязи, крупные скопления которой имеются во всех частях Сиваша.

Гипс, полученный из сивашских рассолов, при изотермическом испарении содержал 0,086% стронция.

Характеристика воды океана, Черного и Азовского морей

Коэффициенты:	О к е а н					Азовское море			Черное	
	по Бруевичу	по Харвею	по Диттмару	по Туле	среднее	по Филиппо (среднее из 10 анализов)	по данным автора (среднее из 17 анализов)	среднее	по Лебедицеву	по Колозову
$Ca^{2+} \cdot 100$	2,11	2,10	2,24	2,17	2,16	3,18	2,98	3,08	2,53	2,52
$Cl^-$										
$Mg^{2+} \cdot 100$	6,70	6,70	6,73	6,81	6,73	7,01	7,03	7,05	6,76	6,67
$Cl^-$										
$SO_4^{2-} \cdot 100$	14,00	13,95	13,90	13,87	13,93	14,69	14,92	14,80	13,77	13,28
$Cl^-$										
$HCO_3^- \cdot 100$	0,79	0,63	0,38	0,78	0,66	3,60	3,50	3,55	1,94	2,09
$Cl^-$										
$Br^- \cdot 100$	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,21	0,34	—	0,32	0,32
$Cl^-$										
$Na^+ \cdot 100$	55,65	55,40	55,03	55,35	55,58	55,45	56,30	56,90	55,42	54,37
$Cl^-$										
$K^+ \cdot 100$	2,01	2,00	2,00	1,98	2,00	2,08			2,84	2,07
$Cl^-$										
сумма солей	—	—	—	1,808	1,81	1,86	1,84	1,85	1,809	1,813
$Cl^-$										
$MgSO_4$	—	0,68	—	0,67	0,67	0,78	0,64	0,71	0,80	0,70
$MgCl_2$										

НОРМАЛИЗАЦИЯ РАССОЛОВ СИВАША

Вода Азовского моря, как отмечалось выше, отличается от воды Черного моря и океана повышенным содержанием кальциевого, гидрокарбонатного и сульфатного ионов, отнесенных к 100 частям хлора. Это объясняется влиянием на солевую массу моря континентального стока (вод Дона и Кубани), относительно бедных хлоридами и богатых карбонатом и сульфатом кальция (О. А. Алекин, 1948).

Таблица 17  
и рассолов Сиваша (по значению хлорных коэффициентов)

м о р е						Западный Сиваш		Восточный Сиваш				
по Данильченко и Цигирину	по Кондыреву и Юрьеву	по данным автора	среднее	м. Кугаран		Тонкий пролив (среднее из 58 анализов)	Чонгарский пролив (среднее из 58 анализов)	Шакалинское сужение	Соленое (среднее из 61 анализа)	Южная часть Сиваша (средн. из 11 анализов)		
				лето 1951 г.	лето 1954 г.							
2,45	2,38	2,48	2,49	0,47	0,20	3,34	2,42	2,41	2,22	0,94		
6,72	6,91	6,78	6,75	6,71	6,78	7,20	6,82	6,77	6,79	7,22		
13,22	13,50	13,56	13,54	10,80	11,03	15,03	14,46	14,48	14,45	12,50		
1,90	—	2,17	2,00	0,17	0,19	2,86	1,07	0,45	0,24	—		
0,34	0,34	0,32	0,33	0,34	0,34	3,34	0,34	0,34	0,34	0,34		
—	56,75	—	55,45	—	54,78	—	—	—	55,29	—		
—	—	—	—	57,00	—	55,32	55,33	—	—	55,80		
—	1,88	—	2,20	—	2,01	—	—	—	1,98	—		
—	1,81	1,81	1,81	1,76	1,75	1,84	1,81	1,80	1,80	1,77		
0,67	—	0,66	0,70	0,74	0,71	0,63	0,63	0,68	0,66	0,74		

Вода Азовского моря в Сиваше концентрируется и освобождается от известной части карбоната и сульфата кальция. При этом происходит постепенное превращение воды Азовского моря в рассолы океанского типа, т. е. нормализация азовской воды.

Нормализация рассолов является процессом, характерным для Сиваша. Этот процесс определяет состав солей, которые выпадают в начальных стадиях испарения. Ход нормализации можно проследить при сопоставлении данных о содержании отдельных ионов, количество которых отнесено к 100 частям хлора: (табл. 17).

В результате нормализации воды Азовского моря и Сиваша переходят в твердую фазу на 100 частей хлора:  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,86;  $\text{Mg}^{2+}$  — 0,26;  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,35;  $\text{HCO}_3^-$  — 3,31 части, что в сумме составляет 4,78 части на 100 частей хлора и совпадает с изменением  $\frac{\Sigma}{\text{Cl}^-}$  с 1,85 до 1,80. Своего нормального значения достигает и коэффициент метаморфизации  $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$  (коэффициент Н. С.

Курнакова), снижаясь с 0,71 до 0,66.

Исключение составляет сульфатный коэффициент, значение которого для Сиваша повышено по сравнению с океаном. Такое же повышенное содержание сульфатов относительно хлоридов характерно и для других соляных водоемов Крыма: Сасык-Сиваша, Сакского и Мойнакского озер.

Южнее Соляного сивашские рассолы концентрации 17—20% являются насыщенными по отношению к гипсу. В этой области Сиваша имеет место переход сульфата кальция в твердую фазу наряду с продолжающейся садкой карбоната кальция. Соответственно этому в рапе наблюдается дальнейшее уменьшение коэффициентов  $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  и  $\frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$ .

Первый коэффициент уменьшается на 1,26 части, второй на 1,95 части, что составляет в сумме 3,21 и совпадает с уменьшением коэффициента  $\frac{\Sigma}{\text{Cl}^-}$  с 1,80 до 1,77.

В Западном Сиваше (у мыса Кугаран) концентрация рассолов возрастает до 21—25%. Здесь происходит дальнейшая кристаллизация сульфата и карбоната кальция. При этом наблюдается уменьшение коэффициентов  $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  на 2,0 части (п

сравнению с Южным Сивашом) и  $\frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$  на 3,5 части, что в сумме составляет 5,5 части и соответствует уменьшению коэффициента  $\frac{\Sigma}{\text{Cl}^-}$  с 1,80 до 1,75.

При пересчете ионов, переходящих в твердую фазу на соли, находим:

Соли	Количество частей	Проценты
$\text{CaSO}_4$	0,50	15,7
$\text{CaCO}_3$	1,77	55,8
$\text{MgCO}_3$	0,90	28,5
Сумма	3,17	100,0

#### МЕТАМОРФИЗАЦИЯ РАССОЛОВ СИВАША

В Сиваше, как и других соляных водоемах, имеют место самые разнообразные процессы, течение которых направлено в сторону изменения состава солевого комплекса. Впервые они открыты А. А. Вериго (1880) и изучены акад. Н. С. Курнаковым (1896, 1917), который предложил назвать их процессами метаморфизации рапы и характеризовать состояние озера величиной отношения  $K_m = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$  (коэффициент Курнакова).

Теория метаморфизации рассолов послужила Н. С. Курнакову основанием для разделения природных рассолов на два больших класса. К первому классу отнесены рассолы морского типа, характеризующиеся отношением  $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ . Ко второму — рассолы, содержащие вместо сульфата магния хлористый кальций. Характерным коэффициентом этих рассолов является отношение  $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{MgCl}_2}$ .

Из процессов, влияющих на величину коэффициента метаморфизации, в первую очередь следует указать на следующие: 1. Обменное разложение между солями магния сивашских

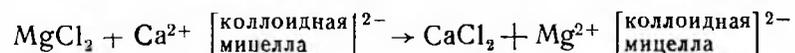
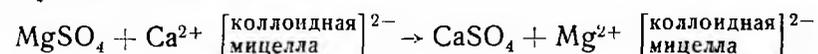
рассолов с бикарбонатами кальция и магния (реакция Гейдингера — Мариньяка). Эти реакции для объяснения процесса метаморфизации были изучены А. А. Вериго (1899), Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (1917), М. Г. Валяшко и сотрудниками (1952—1962).

М. Г. Валяшко различает прямой путь метаморфизации, когда процесс изменения рассолов идет от карбонатного типа к сульфатному, а затем к хлоридному, и обратный путь метаморфизации, который направлен к накоплению в рассолах ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  а затем  $\text{SO}_4^{2-}$ . Метаморфизации рассолов в прямом направлении благоприятствует увеличение минерализации воды при аридных условиях. Этот путь метаморфизации приводит к образованию хлоркальциевых рассолов и назван метаморфизацией *первого рода*.

При увлажнении климата и разбавлении рассолов происходит накопление ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и далее  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Этот процесс назван метаморфизацией *второго рода*.

2. Биохимические процессы восстановления сернокислого кальция в присутствии сульфатредуцирующих микроорганизмов, о чем подробно говорилось выше.

3. Реакции катионного обмена или реакции коллоидно-химической адсорбции, происходящей при взаимодействии рассолов с высокодисперсными частицами материала суши, приносимыми ветром или водой:



Этот процесс на примере почвенных комплексов в 1914 г. был открыт акад. К. К. Гедройцом (1933) и впервые изучен для обоснования процесса метаморфизации рассолов М. И. Равичем (1927), С. А. Щукаревым и Т. А. Толмачевой (1930).

4. Взаимодействие рассолов с подземными хлоркальциевыми водами, питающими озера.

Под влиянием описанных выше процессов рассолы лиманов, отделившихся от моря и утративших с ним непосредственную связь, постепенно изменяют свой состав. В их солевом комплексе нарушается нормальное по сравнению с морем соотношение между отдельными компонентами. Происходит обеднение сульфатами и нередко даже полное их исчезновение с заменой сер-

нокислого магния хлористым кальцием. Отношение  $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$  при этом понижается до нуля, и рассолы первого класса переходят в рассолы второго класса. Коэффициент метаморфизации этих рассолов выражается отношением  $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{MgCl}_2}$ . Указанный процесс наблюдается в Перекопских озерах.

Поскольку солевой комплекс Сиваша по составу почти не отличается от солевого комплекса океана, можно считать, что указанные выше процессы метаморфизации в Сиваше практически не оказывают влияния на химический состав рассолов. Это, прежде всего, относится к Восточному Сивашу, и, в известной мере, к Западному.

Рассолы Восточного Сиваша на всем протяжении водоема от Тонкого пролива до Соляного характеризуются практически постоянным коэффициентом метаморфизации—0,64—0,68, совпадающим по своему значению с коэффициентами метаморфизации рассолов океана, Черного и Азовского морей (табл. 18).

Таблица 18

Коэффициент метаморфизации океана, морей и соляных водоемов Крыма

Океан		0,67
Азовское море	данные автора . . . . .	0,64
	среднее . . . . .	0,71
Черное море	данные автора . . . . .	0,66
	среднее . . . . .	0,70
Восточный Сиваш (данные автора)	Тонкий пролив . . . . .	0,64
	Чонгарский пролив . . . . .	0,65
	Шакалинское сужение . . . . .	0,68
	Южная часть водоема . . . . .	0,74
Западный Сиваш	Соляное . . . . .	0,66
	Сергеевский залив (по Филиппео) . . . . .	0,74
	Ярошинский залив (по Филиппео) . . . . .	0,76
м. Кугаран	лето . . . . .	0,75
	зима . . . . .	0,1
Донузлавское озеро (Данильченко) . . . . .		0,65
Сакское (Щукарев, Пастак) . . . . .		0,50
Мойнакское озеро (Сагайлачный) . . . . .		0,75

В открытой части Западного Сиваша большую часть года рассолы имеют коэффициент метаморфизации  $\frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 0,75$ .

Резкое снижение коэффициента метаморфизации до 0,1 происходит здесь в зимнее время, когда кристаллизуется мирабилит.

#### О КОЛИЧЕСТВЕ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАССОЛАХ ЮЖНОГО СИВАША

Взвешенное органическое вещество, присутствующее во всех соляных водоемах, может иметь существенное влияние на технологию переработки рапы и качество выпускаемой продукции. При производстве рапной окиси магния за счет этих веществ в готовый продукт могут быть внесены двуокись кремния, окись кальция и другие. В бромном производстве наличие органических веществ приводит к резкому увеличению расхода хлора. В связи с этим вопрос о распределении взвешенного органического вещества в рассолах Сиваша и его химическом составе был подвергнут специальному изучению.

Взвешенное органическое вещество в рассолах Сиваша представлено, главным образом, водорослями.

По А. И. Прошкиной-Лавренко (1940) Сиваш делится на три района, отличающиеся по видовому составу флоры: мезогалинный (с соленостью воды 1—3%), полигалинный (3—6%) и ультрагалинный (свыше 6%).

**Мезогалинный район** характеризуется наибольшим разнообразием водорослей по видовому составу и количеству представителей различных видов.

**Полигалинный район** флорой значительно беднее, его растительность отличается однообразием.

**Ультрагалинный район**, куда относится Южный Сиваш, еще более обеднен флорой, чем предыдущий. Здесь растительный мир представлен почти исключительно кладофорой (*Cladophora sivaschensis*) и в меньшей степени сине-зелеными водорослями.

Биомасса кладофоры в рассолах береговой полосы Южного Сиваша изменяется в широких пределах — 0,06—4,73 г/л. Среднее количество вещества по годам было: 1952 г. — 0,89 г/л; 1953 г. — 0,48 г/л; 1954 г. — 0,3 г/л; 1958 г. — 1,16 г/л.

В центральных областях Восточного Сиваша биомасса кладофоры А. И. Ивановым и К. С. Владимировой определена в зависимости от местоположения точки отбора проб в количестве от 10 мг/м<sup>3</sup> до 48 г/м<sup>3</sup>. При этом большое содержание кладофоры обнаружено в южной части водоема.

Изменение содержания взвешенных органических веществ во времени не закономерно и зависит, по-видимому, главным образом от направления и силы ветра, увеличиваясь при устойчивых ветрах северных румбов, приносящих в южную часть Сиваша значительное количество свободно плавающих водорослей.

Биомасса взвешенного органического вещества отличается высоким содержанием минеральных веществ (табл. 19). Остаток после сжигания достигает почти 40% веса воздушно-сухих растений.

Около 80% прокаленного вещества приходится на нерастворимый остаток, 11,5% на полуторные окислы и около 8% на окиси кальция и магния.

При спектральном исследовании золы\* обнаружены (в % к весу золы):

Ti — 0,05—0,1	Ni — следы
V — 0,001—0,005	Co — около 0,001
Zr — 0,001—0,005	Mn — 0,05—0,10
Cr — 0,001—0,005	Be — 0,0005

С помощью пламенного фотометра в золе растений были обнаружены (в % к весу золы): К — 0,29 и Sr — 0,10.

Как видно из приведенных данных, растительные организмы

Таблица 19

#### Ингредиенты, определенные химическим анализом

	Весовые %	
	к весу растений, высушенных при 105°	к весу золы
Нерастворимый остаток	31,75	78,52
CaO	1,12	2,77
MgO	1,65	4,08
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,60	11,38
SO <sub>3</sub>	0,34	0,83
сумма		97,58

\* Спектральный анализ был проведен В. Петровым.

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАССОЛОВ СИВАША

Южного Сиваша являются концентраторами ряда минеральных веществ.

В связи с этим, при проектировании заводов необходимо предусмотреть отстой и фильтрацию рапы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ознакомление с химизмом сивашских рассолов на разных стадиях испарения до концентрации перехода в твердую фазу галита показывает процесс нормализации воды Азовского моря и превращение ее в рассолы с соотношениями между компонентами солевой массы, присущими океану.

Попадая в Сиваш, вода Азовского моря освобождается от известной части карбоната и сульфата кальция. С наибольшим напряжением процесс нормализации рассолов протекает в области концентрации 1—13,5% солей.

Рассолы Сиваша характеризуются повышенным значением сульфатного коэффициента. Это приводит к смещению точки начала кристаллизации гипса. В Сиваше он начинает переходить в твердую фазу при солёности 13,0—13,5%. Некоторое снижение сульфатного коэффициента наблюдается при концентрации 4,0—4,5% солей, что связано, по-видимому, с микробиологическим восстановлением сульфатов.

По мере увеличения концентрации изменяется природа веществ, обуславливающих щелочные свойства рассолов. Бикарбонаты кальция и магния переходят в карбонаты. При более высоких концентрациях образуются оксикарбонаты магния переменного состава, приводящие к увеличению щелочности рапы. Эти превращения прослеживаются на кривых потенциметрического титрования рассолов кислотой.

Сивашские рассолы подчиняются закону изменения коэффициента карбонизации в Мировом океане, т. е. они насыщены относительно карбоната кальция. Карбонат кальция кристаллизуется с примесью карбоната магния. Имеются предположения, что из рассолов кристаллизуется также доломит.

pH сивашских рассолов колеблется в пределах 7,5—8,2. Коэффициент метаморфизации совпадает с океанским и имеет значение 0,64—0,67.

При охлаждении сивашских рассолов в природных условиях кристаллизуется лёд, мирабилит и бигидрат хлористого натрия. Соответственно изменяется солевой комплекс рапы.

Знание физических свойств дополняет химические исследования и позволяет определить характер взаимодействия между компонентами солевой массы рассолов, состояние равновесия между ними, переход одних солей в твердую фазу, растворение других и т. д. (В. Я. Аносов, С. А. Погодин, 1947; Н. С. Курнаков, 1937).

Ниже приводятся результаты наших исследований зависимости состава и физических свойств рассолов Сиваша (и некоторых соляных озер), которые необходимы для решения практических вопросов, связанных с переработкой рассолов и проектированием технологических процессов: плотности, коэффициента лучепреломления, поверхностного натяжения, вязкости, удельной теплоемкости, давления пара. Эти данные, в частности, могут быть использованы для определения солёности и химического состава рассолов (плотность, коэффициент лучепреломления), расчета коммуникаций (вязкость), расчета тепловых процессов (удельная теплоемкость), борьбы с пенообразованием (поверхностное натяжение), расчета среднегодовой концентрации рапы, которую можно ожидать в отдельных водоемах при создании искусственного режима (давление водяного пара) и т. д.

## ПЛОТНОСТЬ

Исследования плотности природных рассолов впервые начаты И. А. Каблуковым и А. С. Каблуковым (1915). Изучали их также В. П. Ильинский и В. М. Филиппео (1948), Л. Л. Эзрохи (1959) и др.

Плотность рассолов Восточного Сиваша различных концентраций при 25° по нашим (А. Понизовский, 1953; П. Данильченко, А. Понизовский, 1954) данным приведена в табл. 11 и на рис. 15.

Как видно из рисунка, плотность и концентрация (солёность) рассолов в изученных пределах концентрации (до 25% солей) связаны между собой прямолинейной зависимостью. Выпадение из рассола карбоната кальция и гипса заметно не отражается на изотерме. Только при изменении солевого состава рассола, вследствие садки хлористого натрия или солей магния, найденная закономерность нарушается. Соответственно этому на рисунке точки, отвечающие рассолам садовых бассейнов

Сакского озера, не укладываются на прямые плотности и удельного объема рассолов Сиваша.

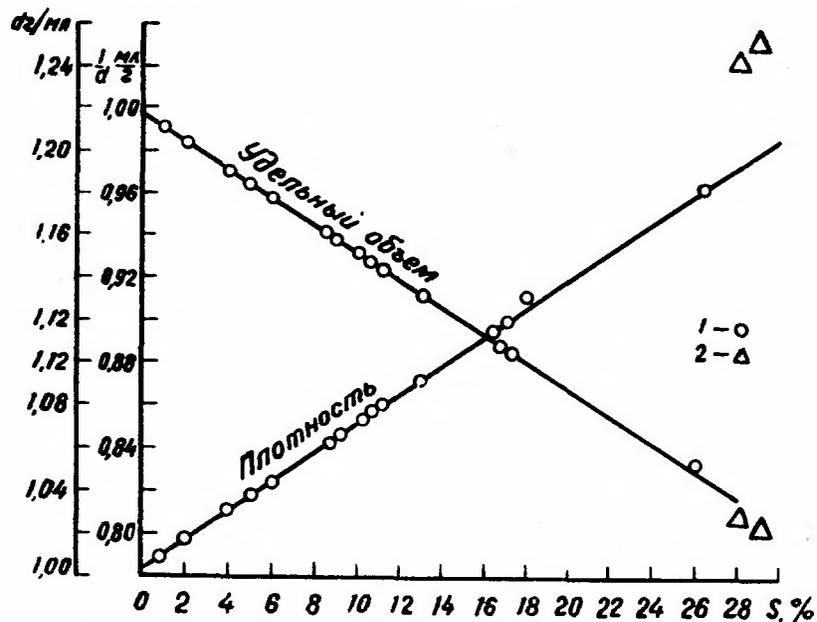


Рис. 15. Плотность и удельный объем рассолов Сиваша (1) и рассолов Сакского озера (2).

Зависимость между плотностью (в г/мл) и соленостью рассола (в вес. %) до начала кристаллизации хлористого натрия может быть выражена уравнением прямой:

$$d = 1 + 0,0072 \cdot S,$$

где  $d$  — плотность рассола (в г/мл);  
 $S$  — соленость (в вес. %).

#### ВЯЗКОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ И РАССОЛОВ СИВАША

Вязкость рассолов Сиваша измерена до солености 17% (А. М. Понизовский, Е. П. Мелешко, Н. И. Глобина, 1953). Для сравнения полученных данных изучены вязкость растворов хлористого натрия, а также рапы садовых бассейнов Сакского озера концентрации до 26,7%.

Для естественных рассолов сняты изотермы вязкости при температурах 10°, 20°, 30°, для искусственных — изотерма вязкости при 20°. Вязкость определялась с помощью вискозиметра типа Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм (табл. 20, рис. 16).

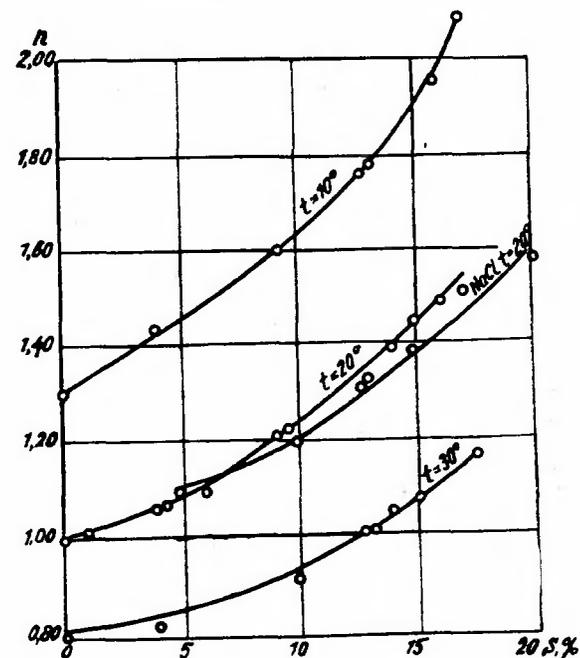


Рис. 16. Изотермы вязкости рассолов Сиваша.

При сопоставлении кривых вязкости естественных рассолов с кривыми, полученными для искусственных растворов, видно, что вязкость раствора хлористого натрия ниже, чем вязкость рапы соответствующей концентрации. С увеличением концентрации вязкость рассолов растет быстрее, чем вязкость раствора хлорида натрия.

Таблица 20

Зависимость относительной вязкости морской воды  
и рассолов Сиваша от концентрации

Место отбора пробы	Соленость в %	10°		20°		30°	
		плотность в г/мл	относит. вязкость	плотность в г/мл	относит. вязкость	плотность в г/мл	относит. вязкость
Азовское море	1,03	—	—	1,008	1,0178	—	—
	4,07	1,030	1,44	1,029	1,074	1,029	0,825
Сиваш	4,34	—	—	1,031	1,076	—	—
То же	6,13	—	—	1,045	1,107	—	—
	9,28	1,071	1,621	1,068	1,227	1,066	0,940
	9,72	—	—	1,073	1,234	—	—
	12,85	—	—	1,096	1,322	1,092	1,022
	12,96	1,099	1,774	1,097	1,323	1,093	1,023
	13,17	1,101	1,778	1,098	1,356	1,095	1,027
	14,01	1,108	1,888	1,104	1,416	1,100	1,058
	15,01	1,114	1,968	1,111	1,446	1,108	1,096
	16,25	—	—	1,121	1,502	—	—
	17,01	1,130	2,100	1,126	1,519	1,122	1,200

#### КОЭФФИЦИЕНТ РЕФРАКЦИИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕННОСТИ РАПЫ МЕТОДОМ РЕФРАКТОМЕТРИИ

Применяемые в лабораторной практике методы определения солёности рапы: содовый, по Н. Н. Ефремову (1921), и более совершенный фторидный, по И. В. Тананаеву и М. И. Левиной (1944), не лишены ряда недостатков. Из них главными являются длительность процесса (по содовому методу определение солёности требует 6—7 часов, а по фторидному — около 3 часов), необходимость соблюдения строгого температурного режима и применения реактивов высокой чистоты. Вследствие этого они не могут служить экспресс-методами в производственных условиях.

Потребление рапы на сивашских заводах в недалеком будущем достигнет большого количества, и контроль за ее качеством приобретает особое значение. Для разработки ускоренного метода определения химического состава рапы был использован

показатель преломления (П. Т. Данильченко, А. М. Понизовский, 1953, 1954).

Работа проводилась на рефрактометре Аббе. Сумма солей определялась фторидным методом И. В. Тананаева и М. И. Левиной (1944).

По результатам исследований была вычислена удельная рефракция рассолов по Лорентц-Лоренцу:  $\gamma = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  и по более

употребляемой в настоящее время формуле Гладстона — Даля:

$$\gamma = \frac{n - 1}{d} \quad (\text{табл. 21}),$$

где  $\gamma$  — удельная рефракция при 20°C.

$n$  — показатель преломления,

$d$  — плотность при 20°.

Таблица 21

Значение удельной рефракции по Лорентц-Лоренцу (I)  
и Гладстону—Далю (II) для рассолов  
Восточного Сиваша

Соленость (в %)	$n_d^{20}$	I	II
1,08	1,3350	0,2054	0,3331
2,16	1,3370	0,2047	0,3318
4,34	1,3410	0,2042	0,3312
6,37	1,3448	0,2032	0,3301
9,51	1,3506	0,2016	0,3280
10,85	1,3531	0,2008	0,3269
11,45	1,3542	0,2006	0,3266
13,50	1,3580	0,1999	0,3258
16,74	1,3640	0,1991	0,3252
17,01	1,3645	0,1989	0,3249

Как видно из таблицы, удельные рефракции, рассчитанные по Лорентц-Лоренцу и Гладстону — Далю, во многом отличаются одна от другой. Значение их понижается с увеличением солёности рапы, что можно объяснить деформацией ионных оболочек в концентрированных растворах солей. Существенным недостатком удельной рефракции является сложность расчетов. В связи с этим рассмотрена более простая зависимость между солёностью рассолов Сиваша и коэффициентом лучепреломления.

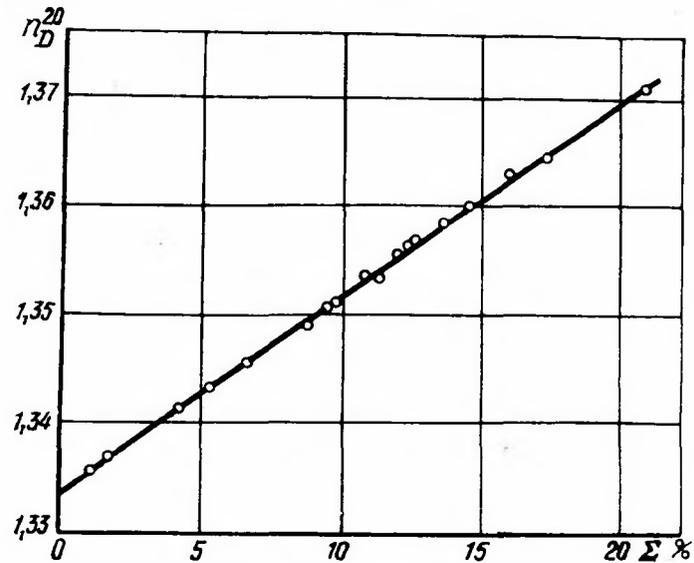


Рис. 17. Зависимость коэффициента лучепреломления от солености рассолов Сиваша.

Показатель преломления сивашских рассолов и соленость связаны между собой в пределах погрешностей опыта прямолинейной зависимостью (рис. 17). Эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$S = (n_d^{20} - 1,3330) \cdot 540 \pm 0,24,$$

где  $S$  — соленость рассола в %,

$n_d^{20}$  — показатель преломления при  $20^\circ \text{C}$ ,

1,3330 — показатель преломления воды при  $20^\circ \text{C}$ ,

540 — постоянная величина, найденная эмпирически,

0,24 — средняя квадратичная, вычисленная по 18 точкам.

На прямой зависимости между соленостью и показателем преломления не отражается в заметной мере переход в твердую фазу карбоната кальция и гипса. При содержании солей выше 23%, когда начинается кристаллизация хлористого натрия, найденная закономерность нарушается.

Результаты рефрактометрического исследования рассолов морского типа указывают на то, что общее содержание солей может быть вычислено по коэффициенту преломления с точностью, достаточной для практических целей, если содержание со-

Зависимость коэффициента лучепреломления от солености рассолов (вес. %)

Место отбора пробы	Показатель преломления	Соленость по фториду натрия	Соленость по рефракции	Разность
Азовское море	1,3350	1,18	1,08	0,10
Черное море	1,3360	1,80	1,62	0,18
"	1,3365	1,80	1,65	0,15
Восточный Сиваш	1,3529	10,80	10,81	0,01
"	1,3536	11,14	11,13	0,01
"	1,3556	12,43	12,23	0,20
"	1,3560	12,64	12,48	0,16
"	1,3648	17,32	17,19	0,13
"	1,3725	21,09	21,35	-0,26
Сакское озеро	1,3552	12,00	12,00	0,00
"	1,3626	15,31	16,00	-0,69
"	1,3714	20,23	19,74	0,49
"	1,3750	22,53	22,75	-0,22
"	1,3839	26,74	27,51	0,77
"	1,4030	28,07	37,89	9,82
"	1,3917	28,58	31,73	3,15
"	1,3965	29,33	34,32	4,99
Мойнакское озеро	1,3581	13,63	13,62	0,01
"	1,3586	13,95	13,84	0,11
"	1,3597	14,38	14,43	-0,05
"	1,3593	14,55	14,49	0,06
"	1,3620	15,80	15,68	0,12

лей в рассоле не превышает 23—25%. Абсолютная ошибка при этом составляет 0,01—0,30% при относительной ошибке 1—3% измеряемой величины. При определении солености рассолов невысокой концентрации (до 3%) относительная ошибка возрастает до 13—14% измеряемой величины при разности между прямым определением и рефрактометрическим 0,14—0,15% (табл. 22).

Погрешности при рефрактометрическом исследовании слабых рассолов объясняются тем, что рефрактометр Аббе позволяет определить показатель преломления лишь с точностью до 0,001. Четвертый знак определяется приблизительно.

Химический состав рассолов по данным химического

Кэфф. лучепреломления	Соленость				Cl <sup>-</sup>			
	найдено	вычислено	разность	% ошибки	найдено	вычислено	разность	% ошибки
1,3529	10,80	10,81	-0,01	0,9	5,894	5,970	-0,076	1,3
1,2536	11,14	11,13	0,01	0,9	6,205	6,180	0,025	0,4
1,3556	12,43	12,23	0,20	1,6	6,851	6,780	0,071	1,0
1,3648	17,32	17,19	0,13	0,8	9,902	9,70	0,20	2,0
1,3714	20,23	19,74	0,49	2,4	11,424	11,71	-0,28	2,5

Как показано выше, соотношение между главными компонентами солевой массы сивашских рассолов отличается постоянством и практически совпадает со значением для воды океана.

В связи с этим представляется возможным в первом приближении рассчитать по значению коэффициента лучепреломления содержание отдельных компонентов солевой массы. Ниже приводятся зависимости между коэффициентом рефракции рассолов и концентрацией в них ионов магния, хлора, брома и сульфат-иона.

$$C = \Delta n_d^{20} \cdot K,$$

где  $C$  — концентрация иона в вес. %.

$\Delta n_d^{20}$  — разность между показателями лучепреломления рассола и воды,

$K$  — коэффициент, равный:

а) для иона  $SO_4^{2-}$  в интервале концентраций рапы 3,5—13,5%—43,23; 13,5—20,0% — 38,58; 20,0—23,0% — 34,0;

б) для иона  $Cl^-$ , равный 302;

в) для иона  $Mg^{2+}$ , равный 21,05;

г) для иона  $Br^-$ , равный 1,039.

В таблице 23 приведен состав рассолов Сиваша по данным химического анализа и рассчитанный по показателю лучепреломления.

Приведенные данные показывают, что этот метод может быть

анализа и рассчитанный по показателю лучепреломления

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				Mg <sup>2+</sup>			
найдено	вычислено	разность	% ошибки	найдено	вычислено	разность	% ошибки
0,882	0,860	0,022	2,5	0,418	0,419	-0,001	0,2
0,872	0,891	-0,019	2,2	0,427	0,434	-0,007	1,6
0,995	0,976	0,019	1,9	0,477	0,476	0,001	0,2
1,265	1,227	0,038	3,1	0,722	0,669	0,057	7,8
1,436	1,481	-0,045	3,1	0,839	0,808	0,031	3,7

с достаточной для практических целей точностью использован при контроле галургического производства, а также в химическом анализе природных рассолов.

#### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ И СИВАШСКИХ РАССОЛОВ

Поверхностное натяжение природных рассолов различной концентрации определено с целью выяснения вопроса о наличии в рапе пленки поверхностно активных веществ, которая, по данным, приведенным в литературе, снижает скорость испарения воды на 30—50% и повышает пенообразующую способность рассолов.

Как известно, поверхностное натяжение рассолов находится в зависимости от их состава и концентрации. Оно повышается при увеличении общего содержания в рассоле минеральных солей и понижается при прибавлении поверхностно активных веществ. Образование последних наблюдается при разложении остатков организмов, населяющих соляные водоемы.

Определено поверхностное натяжение рассолов Сиваша, Сакского, Сасык-Сивашского и Мойнакского озер, испарительных бассейнов Сакского озера крепостью до 29% и растворов хлорида натрия различных концентраций. Для всех растворов сняты изотермы поверхностного натяжения при 20° на границе раздела: жидкость — воздух (пар). Определения производились по методу наибольшего давления газовых пузырьков в приборе с

капиллярами диаметром 0,1—0,5 мм (П. Т. Данильченко, А. М. Понизовский, Н. И. Глобина, 1953).

Поверхностное натяжение естественных рассолов определялось до и после снятия пленки поверхностно активных веществ. Для этих измерений пробы отбирались и обрабатывались отдельно. Их результаты сравнивались.

Поверхность рассолов очищалась от поверхностно активных веществ парафинированной бумагой по И. Н. Путиловой (1948).

Поверхностное натяжение рассола, с которого снята пленка поверхностно активных веществ, находится в прямолинейной зависимости от его концентрации вплоть до садки поваренной соли (рис. 18).

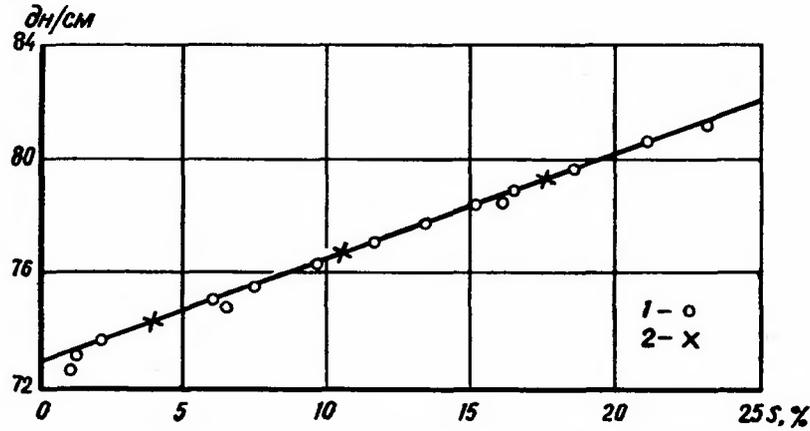


Рис. 18. Поверхностное натяжение рассолов Сиваша с инактивной поверхностью (1) и растворов хлористого натрия (2).

Эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$\sigma = 0,3815 S + 72,6,$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение рассола в дн/см;

S — солёность (в вес. %).

При наличии в рапе пленки поверхностно активных веществ поверхностное натяжение резко понижается, иногда на 3 дн/см.

Исследования показали, что содержание активных веществ в рассолах повышается летом и осенью.

Поверхностное натяжение растворов хлорида натрия отличается незначительно от поверхностного натяжения природных рассолов морского типа равной концентрации.

### УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ\*

Объектом исследования служили рассолы Восточного Сиваша, вода Азовского и Черного морей и рассолы испарительных бассейнов Сакского озера. солёностью до 29% (табл. 24, рис. 19).

Удельная теплоемкость определялась при 20—25°C по методу электрического нагревания (К. А. Путилов, 1940).

Между солёностью и удельной теплоемкостью рассолов существует прямолинейная зависимость, которую можно выразить уравнением:

$$C = 1 - KS,$$

где C — удельная теплоемкость,

K — коэффициент, равный 0,01307,

S — солёность (в%).

Таблица 24

Солевой состав и удельная теплоемкость морской воды и рассолов

Место отбора пробы	Весовые %						Удельная теплоемкость, кал/г. град.
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NaCl	сумма	
Азовское море	0,024	0,041	0,100	0,066	0,778	1,08	0,989
Черное море	0,028	0,065	0,165	0,117	1,417	1,84	0,984
Сиваш	0,032	0,204	0,429	0,278	3,603	4,48	0,946
"	—	—	—	—	—	5,40	0,942
"	—	—	—	—	—	9,18	0,880
"	—	—	—	—	—	9,60	0,878
"	0,024	0,692	1,334	0,694	9,541	12,04	0,862
"	—	—	—	—	—	12,30	0,841
Испарительный бассейн Сакского озера	—	—	—	—	—	18,36	0,760
"	—	—	17,46	2,48	3,70	23,64	0,690
"	—	—	19,20	2,23	3,94	25,37	0,669
"	—	—	21,30	2,14	3,34	27,78	0,637
"	—	—	24,35	2,42	2,76	29,30	0,615

\* Аппаратура для определения удельной теплоемкости смонтирована с помощью кандидата физико-математических наук Н. А. Лебедева.

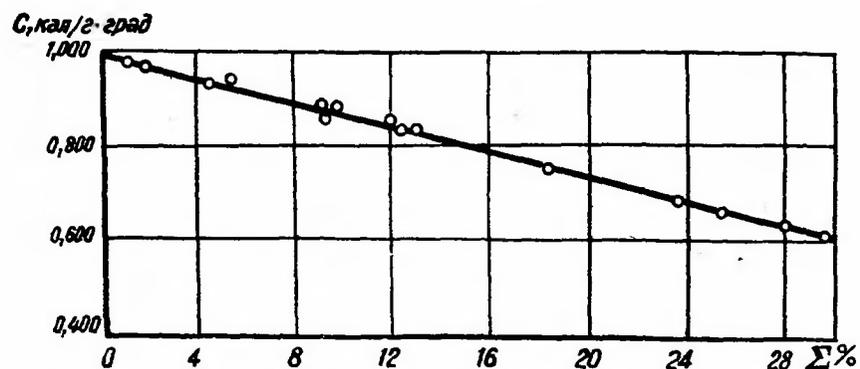


Рис. 19. Зависимость удельной теплоемкости соляных рассолов от концентрации.

### ДАВЛЕНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Давление водяного пара рассолов представляет собой важную термодинамическую константу. Эта константа имеет непосредственное отношение к процессу концентрирования солевых растворов в природных условиях, поскольку испаряемость рассолов зависит не только от температуры, относительной влажности воздуха, интенсивности солнечной радиации, силы ветра и ряда других факторов, но и давления пара самого рассола или от его концентрации.

Сравнивая давление водяного пара рассолов с абсолютной влажностью воздуха, можно ответить на вопрос, при каких концентрациях рассол будет сгущаться и при каких разбавляться, т. е. поглощать водяные пары из воздуха.

Исходя из данных зависимости между давлением пара, температурой и концентрацией рассолов, можно рассчитать среднегодовую равновесную концентрацию рассола изолированного водоема при данной среднегодовой температуре и абсолютной влажности воздуха, т. е. при климатических условиях, в которых находится водоем.

Вместе с тем, по упругости паров можно судить о фазовых превращениях (кристаллизации солей) в водно-солевых системах. Такие работы были проведены Т. В. Роде для карабогазских рассолов (1940) и четверной взаимной солевой системы «сульфат магния — хлорид натрия» (1947).

Изменение давления пара рассолов в зависимости от концентрации и температуры было определено для рассолов морского типа крепостью 10°, 15°, 20°, 26° (начало садки хлорида натрия) и 31° Ве (конец садки хлорида натрия и начало садки сульфата магния) при температурах 15°, 20°, 25°, 30° и 35° (табл. 25, 26, рис. 20).

Таблица 25

Зависимость упругости пара соляных рассолов морского типа разных концентраций от температуры (по данным В. М. Филиппео)

Концентрация °Ве	Упругость пара рассолов (в мм рт. ст.)				
	15°	20°	25°	30°	35°
10,0	11,9	16,2	22,0	29,4	37,9
15,0	11,5	15,6	20,8	28,6	33,5
20,0	11,0	14,70	19,2	26,7	34,3
26,3	9,8	13,4	17,3	23,9	30,3
31,0	9,0	11,5	15,2	21,5	28,0

Таблица 26

Зависимость упругости пара растворов от концентрации и температуры (по данным К. Гиттермана)

Концентрация раствора	Упругость пара рассолов (в мм рт. ст.)		
	0°	15°	20°
9,58	4,22	11,96	16,60
12,11	4,13	11,60	15,80
14,79	3,94	11,40	15,40
18,56	3,73	10,69	16,80

По данным таблиц построена диаграмма, выражающая зависимость между давлением пара (p), температурой (t) и концентрацией сивашских рассолов (c).

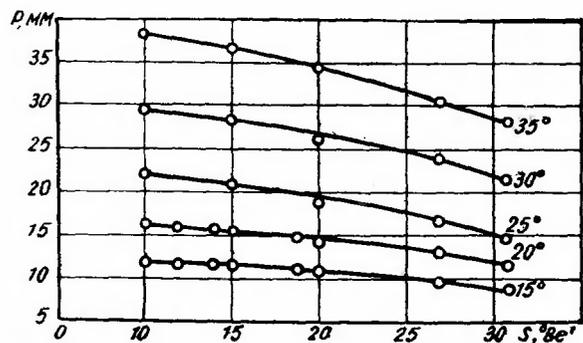


Рис. 20. Изотермы упругости пара рассолов морского типа.

Исходя из приведенной диаграммы, а также среднегодовой температуры и абсолютной влажности воздуха в районе Сиваша, вычислена среднегодовая равновесная концентрация рассолов, которая может быть достигнута в этом водоеме в случае его изолирования от северо-восточной опресненной части.

Для 10-градусной изотермы найдено, что максимальная среднегодовая концентрация, которую можно ожидать в Сиваше при создании искусственного режима с помощью дамб, достигнет 21—23%, что соответствует содержанию брома 475—525 г/м<sup>3</sup>.

#### УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Удельная электропроводность является весьма чувствительным методом физико-химического исследования и широко применяется для определения засоленности почв и вод (Д. Зоган, 1961, Г. Долгов, 1954, и др.).

В целях решения практических задач галургического производства изучена электропроводность воды Азовского и Черного морей и рассолов Сиваша до концентрации садки хлористого натрия. Одновременно исследовалась рапа Генического озера (на Арабатской стрелке), куда обычно сбрасывают маточные рассолы соляного промысла. Эти рассолы обогащены солями магния и метаморфизованы (табл. 27).

Измерения электропроводности производились с помощью реохордного моста РМ, принципиальная схема которого не отличается от схемы «мостика Кольрауша». В качестве индикатора

Таблица 27

Солевой состав исследованных вод и рассолов (в % к солевой массе)

Соли	Океан	Черное море	Азовское море	Сиваш		Геническое озеро	Упаренный рассол Сиваша
				у Чонгарского пролива	южная часть		
NaCl	77,68	77,31	76,80	77,00	77,26	30,21	82,20
KCl	2,10	2,09	2,07	2,00	2,09	—	—
MgCl <sub>2</sub>	9,21	8,92	9,81	9,87	9,92	54,49	10,00
MgSO <sub>4</sub>	6,39	6,33	6,30	6,51	6,52	17,10	7,31
MgBr <sub>2</sub>	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	—	—
CaSO <sub>4</sub>	3,70	3,64	3,79	3,65	3,84	0,25	0,49
Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,74	1,52	2,72	0,76	0,16	—	—
$\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$	0,67	0,70	0,71	0,63	0,66	0,31	0,71
Сумма солей	3,50	1,70	1,31	4,62	12,05	27,45	26,94

Таблица 28

Зависимость удельной электропроводности морской воды и рассолов соляных водоемов от концентрации и температуры

Место отбора пробы	Температура					
	S%	15°	18°	20°	25°	30°
Азовское море	1,314	0,00170	0,00189	0,00199	0,00222	0,00246
Черное море	1,703	0,00238	0,00255	0,00263	0,00291	0,00322
Сиваш	7,07	0,00795	—	0,00884	—	0,01065
"	10,68	0,01109	0,01186	0,01241	0,01380	0,01494
"	12,045	0,01208	—	0,01352	0,01503	0,01649
Рассол Сиваша упаренный	16,49	0,01486	—	0,01659	0,01827	0,02030
"	16,33	0,01486	0,01582	0,01657	0,01825	0,02029
"	20,30	0,01660	0,01756	0,01840	0,02019	0,02236
"	22,70	0,01745	0,01865	0,01960	0,02147	0,02373
"	26,94	0,01780	0,01905	0,01989	0,02217	—
Геническое озеро	27,45	0,01176	0,01276	0,01352	0,01520	0,01701

тора использован нуль-гальванометр. Контрольные замеры электропроводности производились на растворах хлористого калия.

Исходя из полученных данных (табл. 28), построены 15°, 25°, 30° изотермы удельной электропроводности морской воды и рассолов (рис. 21). При этом найдено, что электропроводность рассолов с ростом солености до 26—27% (точка начала садки хлори-

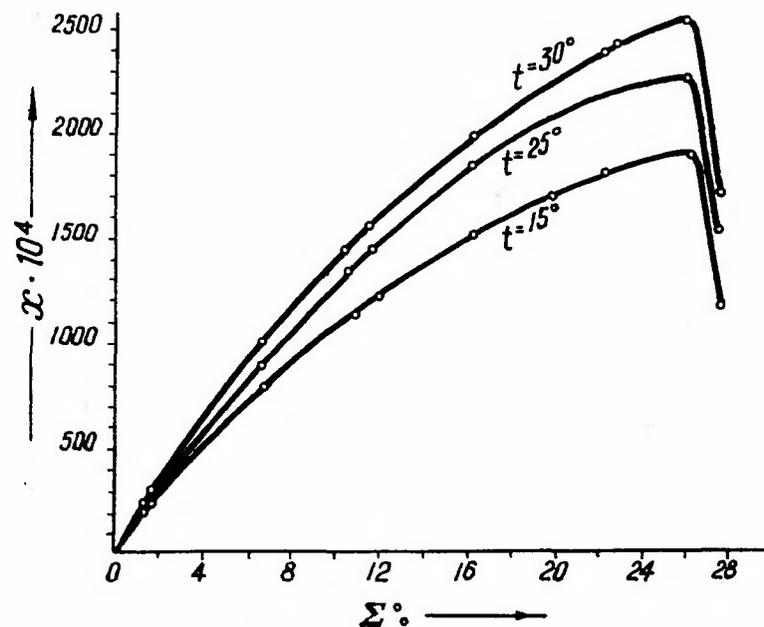


Рис. 21. Изотермы 15, 25, 30° удельной электропроводности рассолов Сиваша.

стого натрия) быстро нарастает и при этой концентрации солей имеет наивысшее значение. После прохождения через точку садки поваренной соли в зоне, отвечающей рассолам, обогащенным солями магния, изотермы круто падают, т. е. электропроводность рассола солености 27,45% совпадает с электропроводностью сивашской рапы соленостью 12% (рис. 22).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание физических свойств рассолов имеет большое значение для решения практических вопросов, связанных с разработкой экспресс-методов контроля сырья (плотность, коэффициент рефракции), расчета рапопроводов (вязкость, плотность), расчета тепловых процессов (удельная теплоемкость) и испаряемость рапы (упругость паров) и т. д.

На основании исследования около 500 проб воды Черного и Азовского морей, рассолов Сиваша, Сакского и Мойнакского озер установлена зависимость между соленостью морской воды и рассолов и следующими физическими свойствами: плотностью, лучепреломлением, поверхностным натяжением, удельной теплоемкостью, вязкостью, давлением водяного пара, удельной электропроводностью. Эти исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Плотность и соленость рассолов до 18—20% солей связаны между собой прямолинейной зависимостью.

2. Вязкость рассолов резко увеличивается при повышении концентрации и понижении температуры рапы. Изотермы вязкости представляют отрицательные кривые, близкие к прямым.

3. Поверхностное натяжение рассола с инактивной поверхностью, вплоть до садки галита, находится в прямолинейной зависимости от концентрации. Наличие поверхностно активных веществ, содержание которых в рапе увеличивается летом и осенью, понижает поверхностное натяжение до 3 дн/см.

4. Удельная теплоемкость и соленость рассолов находятся в прямолинейной зависимости. При концентрировании рассолов

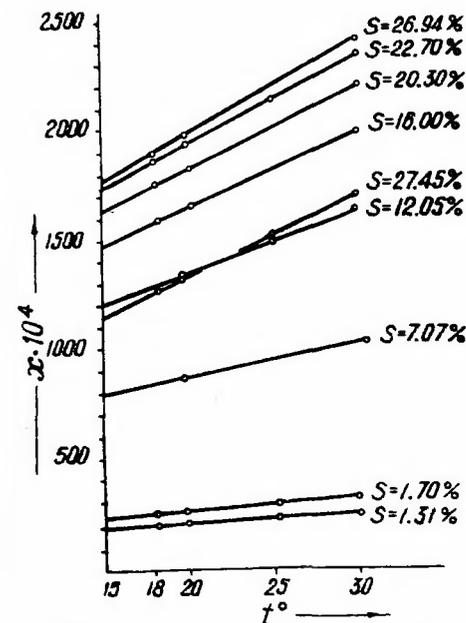


Рис. 22. Изоконцентраты удельной электропроводности рассолов Сиваша.

удельная теплоемкость уменьшается и практически не зависит от солевого состава.

5. Коэффициент преломления сивашских рассолов и соленость до концентрации солей 23% связаны прямолинейной зависимостью. Это дает возможность с достаточной точностью вычислить по коэффициенту преломления соленость рапы и, пользуясь постоянством отношений между отдельными компонентами солевой массы, ее химический состав.

6. Упругость пара соляных рассолов при постоянной температуре падает с увеличением концентрации и возрастает с повышением температуры. Изотермы и политермы упругости пара представляют непрерывные положительные кривые, близкие к прямым. Исходя из зависимости между давлением пара, концентрацией рассола, температурой и абсолютной влажностью воздуха, вычислена среднегодовая равновесная концентрация, которая может быть достигнута в Сиваше при изолировании его дамбами.

7. Удельная электропроводность рассолов до начала кристаллизации хлористого натрия с ростом концентрации быстро увеличивается. После прохождения через точку садки галита в зоне, отвечающей рассолам, обогащенным солями магния, удельная электропроводность резко падает.

## Глава VII

### СОЛЯНЫЕ ОЗЕРА ПЕРЕКОПСКОЙ ГРУППЫ

Соляные озера Перекопской группы отличаются от других водоемов Крыма по химическому составу рапы и путям солевого и водного питания. На это впервые обратил внимание академик Н. С. Курнаков еще в 1896 г. Более подробно этот вопрос изучен М. П. Боженко (1937), А. И. Дзенс-Литовским (1946) и автором (1956).

В 1932 г. установлено (П. Т. Данильченко и Н. К. Кордэ), что содержание брома в рассолах Старого озера значительно выше, чем в других водоемах СССР, и в 1934 г. на базе этого озера был построен Перекопский бромный завод.

Программа реконструкции перекопского завода, предусматривающая значительное увеличение производительности по брому и организацию производства различных магниевых продуктов (окиси магния реактивных квалификаций, ньовееля, совелита и др.), а также строительного гипса, жидкого углекис-

лого газа и др. потребовала решения вопроса о расширении сырьевой базы завода за счет привлечения рассолов Западного Сиваша, т. к. запасы солей в Перекопских озерах не соответствуют мощности современных химических предприятий. По новому плану эти озера будут использованы в качестве рапоохранилищ сивашских рассолов (Айгульское, Старое) и водоемов для сбора дренажных вод зоны орошения Северо-Крымского канала.

Вместе с тем исследования Перекопских озер имеют большое значение для изучения закономерностей формирования солевого состава природных рассолов. Эти работы, начатые еще акад. Н. С. Курнаковым, не утратили научного и практического интереса.

### О ПРОИСХОЖДЕНИИ ОЗЕР

В литературе существует две точки зрения на происхождение Перекопских озер: одни исследователи считают их континентальными, другие приписывают им морской генезис.

Л. Першке (1880) рассматривал Перекопские озера как остатки морского пролива, соединявшего Черное и Азовское моря.

А. Дзенс-Литовский (1936) представил эти озера в виде затопленных устьев балок, которые впадали в узкий морской залив, связывавший Черное море с Сивашом. Однако он не нашел пород, указывающих на соединение озер с морем, и поэтому предположил, что связь эта была кратковременной.

П. К. Заморий (1961) отрицает морское происхождение озер, т. к. берега их сложены лёссовидными суглинками, а в строении дна принимают участие пресноводные илы. А. Ф. Слудский (1953) высказал предположение, что озерные впадины выработаны водами блуждающего Салгира. О материковом происхождении Перекопских озер высказались И. В. Мушкетов (1895) и И. А. Соколов (1882).

И. Н. Гладцин (1939), пробуривший в озерах ряд скважин, определил материковый характер слагающих пород и не обнаружил признаков связи озер с морем. «После вторжения моря, — пишет И. Н. Гладцин, — от материка сохранились отдельные участки с уцелевшими на них озерами».

На основании приведенных материалов материковое происхождение Перекопских озер можно считать установленным.

В состав Перекопской группы входит пять крупных соляных озер — Старое, Красное, Киятское, Керлеутское, Кырское (Б. Айгульское) и четыре мелких — Круглое, Айгульское (Янгул), Чайка, Пусурман. Озера следуют друг за другом цепочкой на расстоянии 1,5—2 км. От Сиваша их отделяют от 2 до 10 км.

Район озер граничит на севере с Сивашом и Перекопским перешейком, на западе с Каркинитским заливом Черного моря и на востоке с заливом Алгазы.

Рельеф района озер в основном равнинный, однообразный, пересекающийся холмами небольшой высоты и неглубокими балками и оврагами, расширяющимися в сторону озер. В низовьях балки переходят в засухи.

По балкам в период таяния снега, осенне-зимних осадков и летних ливневых дождей воды поверхностного стока поступают в озера.

Весьма крупным источником постоянно текущих вод в районе озер является Северо-Крымский канал. Он проходит между Старым и Красным озерами. Канал и ответвляющаяся от него система орошения должны оказать большое влияние на гидрогеологические условия района Перекопских озер.

Все озера Перекопской группы имеют продолговатую форму, вытянутую почти в меридиональном направлении. Берега этих водоемов, кроме южных, имеют высоту до 6—13 м и обычно круто обрываются к ложу озер.

Котловины озер медленно и полого понижаются от берегов к середине, где прослеживаются наибольшие глубины. Восточные и южные части котловин обычно мелководны.

Уровень всех Перекопских озер ниже уровня моря. Согласно данным нивелировки М. П. Боженко это понижение колеблется в пределах 0,1—4,5 м (табл. 29).

Водное зеркало озер значительно меньше площади котловин и подвержено сезонным колебаниям. В период осенне-зимних осадков и летних ливневых дождей глубина озер достигает 0,7—1,0 м. К осени она снижается до 0,1—0,3 м.

В соляном и водном питании Перекопских озер принимают участие: 1) восходящие со дна водоемов источники, которые связаны с напорными водами (скважины, заложенные в районе озер, фонтанируют), 2) грунтовые воды четвертичных суглинков, выходы которых наблюдаются на береговых обрывах и засухах, 3) атмосферные осадки и воды поверхностного стока.

Выходы подземных вод прослеживаются в ложах озер к кон-

Размеры озер Перекопской группы

Название озера	Отметка от уровня моря, м	Длина, км	Ширина, км	Площадь, км <sup>2</sup>
Старое	—4,5	6,0	2,5	12,0
Красное	—3,2	12,0	2,5	23,4
Айгульское	—0,1	2,5	1,2	2,8
Круглое	—2,1	2,5	1,5	2,6
Киятское	—	10,0	2,0	12,5
Керлеутское	—4,3	13,2	3,0	20,8
Кырское	—3,3	18,0	4,5	37,0
Чайка	—	1,7	0,5	0,5
Пусурман	—	1,2	0,6	0,8

цу лета, когда вследствие испарения обнажается дно, покрытое самосадочной поваренной солью.

Грунтовые воды играют, по-видимому, одну из ведущих ролей в процессе соленакопления. По мнению С. В. Альбова (1955), эти воды связаны с черноморскими, т. к. уровень грунтовых вод ниже уровня моря.

Большое место в питании озер занимают атмосферные осадки, количество которых соизмеримо с общим объемом рапы в водоемах. Воды поверхностного стока в питании озер играют меньшую роль, т. к. бассейн водосбора озер невелик.

Испаряемость рассолов в зависимости от концентрации в среднем составляет здесь 450—800 мм в год.

Ложе озер покрыто мощным слоем иловых отложений (табл. 30).

В Старом озере обнаружена корневая соль сероватого цвета, которая залегает линзами. По химическому составу она близка к новосадке (вес. %):

	NaCl	KCl	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Новосадка	97,3	0,1	0,8	0,6	1,0	0,2
Донная соль	96,5	0,2	2,2	0,4	0,48	0,2

Т а б л и ц а 30

**Геологический разрез донных отложений Старого озера**  
(по материалам М. П. Боженко)

Характеристика отложений	Глубина залегания в м	
	от	до
Рапа	0,00	0,29
Новосадка хлористого натрия	0,29	0,30
Ил светло-желтый	0,30	0,38
Ил темно-серый	0,38	0,83
Хлористый натрий с ростками крупных кристаллов, с прослойками темно-серых илов	0,83	2,48
Мелкокристаллический плотный хлористый натрий	2,48	2,88
Ил серый (голубоватый)	2,88	6,37
Глина желтовато-серая с прослойками илов	6,37	8,18
Глина желтая с прослойками серых илов	8,18	9,64

#### СОЛЕНОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

По химическому составу рапы Перекопские озера в соответствии с классификацией Н. С. Курнакова можно подразделить на две группы. Рассолы озер Старого, Красного, Киятского, Кыркского, Круглого и Айгульского относятся ко второму классу, а озер Карлеутского, Пусурман и Чайка — к первому.

Рассолы озер обоих классов находятся в различной стадии развития и характеризуются соответствующим значением коэффициентов метаморфизации.

#### ОЗЕРА С РАССОЛАМИ ВТОРОГО КЛАССА

##### Химический состав и годовой цикл рассолов Старого озера

Изменение солёности рассолов Старого озера в годовом разрезе изучалось неоднократно. Исследования проводились, главным образом, в связи с подсчетом запасов солей и изучением солевого режима (табл. 31).

По многолетним наблюдениям, концентрация рассолов в Старом озере в течение года колеблется в пределах 23—35%, среднегодовая солёность составляет около 28—29%, т. е. значительно выше, чем в других соляных водоемах Крыма. Изменение солёности рапы имеет сезонный характер, который связан с конку-

рирующими процессами испарения воды из озера и пополнения его атмосферными осадками, подземными и другими водами (рис. 23).

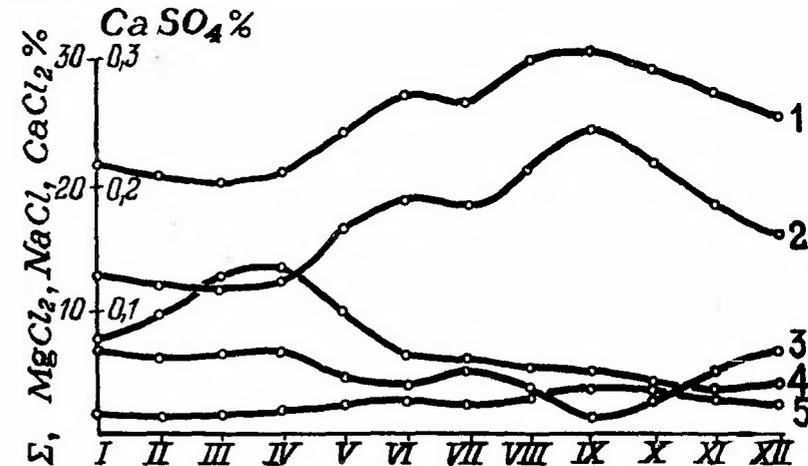


Рис. 23. Изменение химического состава рапы Старого озера в течение года: 1 — сумма солей; 2 —  $MgCl_2$ ; 3 —  $NaCl$ ; 4 —  $CaSO_4$ ; 5 —  $CaCl_2$ .

За период наблюдений годовой режим Старого озера в основных чертах повторяется из года в год.

Солевой состав рассолов Старого озера по материалам изучения можно проследить, начиная с 1934 г. Здесь количественно преобладают хлористые соли натрия, магния и кальция. Сернокислый и углекислый кальций, а также бромиды, в солевой массе рассолов Старого озера присутствуют в количестве менее 1% суммы солей. Содержание хлористого магния в ненасыщенных рассолах составляет более 40% суммы солей и примерно равно концентрации хлористого натрия.

Содержание хлористого кальция в рапе озера достигает 8—9% суммы солей. Хлористый кальций понижает растворимость сульфата кальция (действие общего иона), поэтому содержание гипса в рассолах озера примерно на 30% ниже, чем в других озерах.

К концу лета из рассолов Старого озера выкристаллизовывается почти весь хлористый натрий. Рассолы озера летом представляют собой в основном раствор двух солей — хлористого магния и хлористого кальция.

Таблица 31

Химический состав рассолов						
Время отбора пробы	Плотность	Содержание в				
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Старое</b>						
II—1934 г.	1,178	0,008	14,34	0,068	0,086	0,66
V	1,230	0,020	17,00	0,066	0,112	0,90
VIII	1,250	0,017	20,55	0,036	0,155	1,07
XII	1,220	0,015	17,80	0,030	0,119	0,91
II—1954 г.	1,200	0,004	15,70	0,041	0,039	0,74
V	1,220	0,004	17,18	0,059	0,043	0,85
VIII	1,310	0,005	24,97	0,011	0,083	1,85
XII	1,222	0,003	17,60	0,023	0,048	1,05
VI—1960 г.	—	0,010	16,81	0,087	—	0,61
VII	—	0,017	17,56	0,060	—	0,82
IX	—	0,006	28,95	0,017	—	1,49
X	—	0,005	18,71	0,020	—	1,16
<b>Красное</b>						
II—1938 г.	1,1163	0,007	9,49	0,160	0,0307	0,47
V	1,122	0,008	9,95	0,205	0,0318	0,52
VIII	1,2208	0,011	17,19	0,065	0,0910	1,17
XII	1,2077	0,080	16,31	0,058	0,0551	0,82
II—1954 г.	1,164	0,004	12,91	0,154	0,0268	0,37
V	1,205	0,008	16,00	0,144	0,0442	0,55
VIII	1,315	0,021	23,41	0,011	0,2093	2,64
XII	1,148	0,006	12,21	0,012	0,0236	0,26
VII—1960 г.	—	0,012	11,847	0,087	—	0,479
VII	—	0,021	20,234	0,030	—	1,658
X	—	0,006	9,940	0,097	—	0,428

Старого и Красного озер									
вес. %									CaCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub>
Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	сумма солей	
<b>озеро</b>									
3,20	2,55	0,012	0,10	1,75	0,099	12,45	6,48	20,91	0,14
4,28	2,00	0,024	0,10	2,40	0,129	16,68	5,02	24,36	0,14
5,58	2,92	0,023	0,05	3,18	0,178	21,84	3,62	27,89	0,16
4,25	2,36	0,020	0,04	2,47	—	16,64	6,31	25,48	0,15
2,56	4,43	0,005	0,06	2,00	0,045	9,95	11,53	23,62	0,20
3,34	3,92	0,005	0,08	2,28	0,049	13,02	9,97	25,39	0,17
6,93	0,41	0,007	0,02	5,07	0,096	26,90	1,05	33,22	0,18
4,17	2,34	0,004	0,04	2,86	0,055	16,30	5,96	25,38	0,17
2,62	5,30	0,013	0,12	1,57	—	10,26	13,48	25,44	0,15
3,34	4,16	0,010	0,08	2,18	—	13,09	10,58	25,95	0,16
5,94	0,66	0,008	0,02	4,09	—	23,28	1,67	29,07	0,17
4,68	1,96	0,007	0,03	3,19	—	18,33	4,99	26,55	0,17
<b>озеро</b>									
0,88	4,04	0,009	0,23	1,10	0,0353	3,41	10,29	15,08	0,32
0,96	4,16	0,010	0,29	1,19	0,0366	3,74	10,57	15,83	0,32
2,64	2,88	0,14	0,09	3,16	0,105	10,28	12,39	24,04	0,32
1,81	6,27	0,105	0,08	2,12	0,063	7,05	15,98	25,40	0,30
0,71	6,70	0,006	0,22	0,84	0,0296	2,75	17,00	20,85	0,30
1,48	7,65	0,011	0,20	1,37	0,0510	4,47	19,51	25,61	0,30
6,29	0,32	0,026	0,02	7,20	0,2380	24,40	0,83	32,72	0,30
0,69	6,37	0,008	0,16	0,59	0,0272	2,69	16,20	19,68	0,31
1,545	4,259	0,015	0,123	1,214	—	6,052	10,825	18,229	0,20
5,252	1,313	0,028	0,043	4,539	—	20,567	3,337	28,514	0,22
1,151	3,830	0,008	0,138	1,067	—	4,507	9,733	15,453	0,23

В отдельные годы, летом, в Старом озере происходит кристаллизация хлористого магния в виде бишофита. Он садится обычно ночью при понижении температуры и растворяется днем.

На рис. 23 показаны изменения содержания ряда ингредиентов в рассолах Старого озера. На кривых ясно прослеживаются два участка. Первый участок характеризует рапу до садки хлористого натрия. Кривые, выражающие содержание всех компонентов солевой массы и солёности, симбатны. Исключение составляет лишь гипс, концентрация которого с разбавлением рассолов возрастает. При солёности рапы 25—26% (обычно такой концентрации рассолы достигают в конце мая — начале июня) начинается переход в твердую фазу хлористого натрия. Концентрация хлористого магния, хлористого кальция и общая солёность рапы при этом возрастают. Кривые, выражающие содержание этих компонентов, обратны по своей форме кривым хлористого натрия и гипса. Другими словами, максимум на кривых солёности и хлористого магния соответствует минимумам на кривых хлористого натрия и гипса.

Химический состав рассолов Старого озера за время эксплуатации водоема подвергся серьезным изменениям. На него оказали влияние: 1) добыча хлористого натрия, 2) извлечение брома из рассолов, 3) сброс в озеро отработанной подкисленной рапы, 4) подача в Старое озеро рассолов из Красного озера. В результате содержание брома в рапе понизилось почти в десять раз, хлористого магния в два раза и примерно вдвое повысилась концентрация хлористого натрия.

#### Химический состав и годовые циклы рассолов Красного озера

По многолетним данным, в летние месяцы концентрация рапы в Красном озере достигает 26—30%, в зимние она разбавляется до 12—14% (в отдельные годы до 10%). Амплитуда колебаний достигает 11—14%. Среднегодовая концентрация рассолов Красного озера — около 21,2%, т. е. на 6—7% ниже, чем в Старом (табл. 31, рис. 24).

Понижение солёности рапы Красного озера связано с рядом гидрологических факторов. Водосборный бассейн Красного озера вдвое превышает бассейн Старого. В озеро впадает значительно больше источников грунтовых вод. Этим можно объяснить также различие концентрации рапы по акватории водоема, достигающее 1—3%. После летних ливневых дождей разница в концентрации рапы отдельных частей Красного озера составляет 10—12%.

Красное озеро является самосадочным, но кристаллизация поваренной соли начинается позже, чем в Старом озере. Слой соли доходит до 2—2,5 см.

Солевой состав рассолов Красного озера качественно такой же, как Старого. Однако соотношение между отдельными компонентами солевой массы другое. В солевом комплексе ненасыщен-

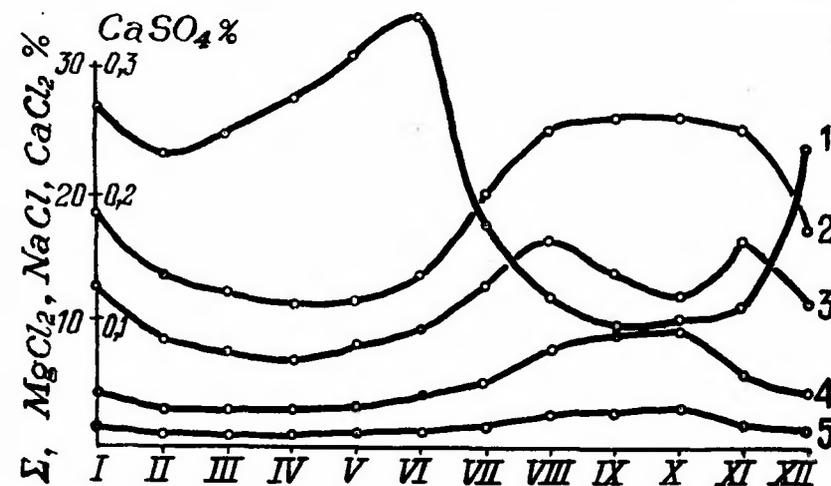


Рис. 24. Изменение химического состава рапы Красного озера в течение года: 1 —  $\text{CaSO}_4$ ; 2 — сумма солей; 3 —  $\text{NaCl}$ ; 4 —  $\text{MgCl}_2$ ; 5 —  $\text{CaCl}_2$ .

ных рассолов Красного озера содержится (от суммы солей) около 75% хлористого натрия, 15% хлористого магния и 5% хлористого кальция.

Абсолютное и относительное содержание сульфата кальция в рассолах в 4—10 раз (в зависимости от концентрации рапы) выше, чем в Старом озере, что объясняется меньшей концентрацией хлористого кальция.

#### Химический состав и годовые циклы рассолов Киятского, Кыркского, Айгульского и Круглого озер

Сезонные изменения солёности рассолов Киятского, Кыркского, Айгульского и Круглого озер в течение года в общих чертах повторяют изменения в других Перекопских озерах (табл. 32).

Рассолы Айгульского озера в летние месяцы достигают

## Химический состав рассолов Киятского,

## Кыркского и Айгульского озер

Даты отбора пробы	Озеро. Автор	Плотность	Содержание			
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
<b>Киятское озеро</b>						
VIII—1895 г.	Горный институт	—	—	0,035	19,73	—
6/VI—1916 г.	Н. Курнаков и С. Жемчужный	—	—	0,12	15,58	—
6/VI—1931 г.	Крымская соляная станция	1,195	—	0,199	16,13	—
15/III—1955 г.	А. Понизовский	—	0,012	0,259	13,66	—
16/V	"	—	0,012	0,236	16,07	—
15/VIII	"	—	0,015	0,238	16,67	—
13/XII	"	—	0,012	0,168	15,53	—
4/VI—1960 г.	Е. Мелешко	—	0,014	0,256	16,131	—
18/VII	"	—	0,014	0,216	16,510	—
4/X	"	—	0,011	0,136	16,518	—
<b>Кыркское озеро</b>						
VI—1931 г.	Крымская соляная станция	1,147	0,0106	0,273	8,54	0,0234
7/V—1952 г.	Перекопский химзавод	1,140	0,012	0,445	11,25	0,0232
2/VI—1955 г.	А. Понизовский	—	0,010	0,340	9,04	—
5/IX	"	—	0,011	0,202	16,27	0,0565
13/XII	"	1,1280	0,010	0,266	10,71	0,0283
4/VI—1960 г.	Е. Мелешко	—	0,020	0,404	11,055	—
18/VI	"	—	0,014	0,304	6,864	—
4/X	"	—	0,012	0,312	10,413	—
<b>Айгульское озеро</b>						
VII—1916 г.	Н. Курнаков и С. Жемчужный	—	—	—	—	—
VIII—1932 г.	В. Кузнецов	1,2109	—	—	—	—
1/VI—1955 г.	А. Понизовский	1,1954	0,013	0,144	15,25	0,04376
5/IX	"	1,2976	0,014	0,041	23,65	0,2211
13/XII	"	1,2030	0,012	0,076	16,16	0,05045
3/X—1960 г.	Е. Мелешко	—	0,012	0,072	14,009	—

вес. %									CaCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub>
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	сумма солей	
0,71	4,67	3,16	—	0,05	1,92	12,27	8,01	28,31	—
0,44	2,67	4,62	—	0,17	1,07	10,47	11,72	23,45	—
0,198	1,21	—	—	0,20	0,32	4,71	20,50	25,73	—
0,257	0,649	7,371	0,016	0,361	0,269	2,714	18,758	22,24	0,10
0,226	1,042	8,305	0,016	0,327	0,360	4,081	21,106	25,87	0,09
0,401	2,221	6,265	0,021	0,327	0,843	8,695	15,992	25,75	0,10
0,244	1,488	7,061	0,016	0,238	0,483	5,829	17,944	24,99	0,08
0,176	1,246	8,035	0,020	0,360	0,179	4,878	20,420	25,857	0,04
0,212	1,681	7,396	0,019	0,307	0,328	6,583	18,797	26,034	0,04
0,273	2,210	6,293	0,015	0,192	0,589	8,655	15,992	25,443	0,06
0,236	0,842	3,792	0,014	0,388	0,329	0,284	9,64	13,88	—
0,302	1,125	5,02	0,06	0,0631	0,308	4,10	12,80	18,20	—
0,282	0,382	4,034	0,014	0,483	0,389	3,48	10,722	14,89	0,11
0,565	1,66	6,817	0,014	0,286	0,838	6,50	17,325	25,61	0,13
0,322	1,065	4,690	0,013	0,374	0,588	4,172	11,918	17,10	0,14
0,355	1,055	4,974	0,027	0,572	0,484	4,134	12,641	17,858	0,11
0,201	0,681	3,082	0,019	0,421	0,202	2,667	7,831	11,140	0,07
0,243	0,884	5,054	0,016	0,442	0,301	3,265	12,844	16,868	0,09
—	—	—	—	0,09	3,93	14,60	8,00	26,71	—
—	—	—	—	0,14	2,37	7,90	15,53	26,12	—
0,736	1,673	5,952	0,017	0,20	1,876	6,553	15,127	24,45	—
2,52	6,50	0,182	0,018	0,06	6,943	25,458	0,462	32,02	—
0,734	1,940	6,010	0,015	0,109	1,948	7,505	14,633	25,34	—
0,722	2,062	4,400	0,016	0,102	1,904	8,074	11,181	21,268	0,24

солености 30—32%. Для Киятского озера характерна низкая изменчивость солености рапы в течение года (от 22 до 26‰).

Соленость рассолов Кыркского озера в годовом разрезе изменяется примерно в полтора раза (с 14 до 22‰), однако рапа не достигает кристаллизации хлористого натрия.

Озера Киятское, Айгульское и Круглое являются самосадочными. Садка соли происходит ежегодно в течение длительного времени. Мощность пласта обычно 10—15 мм.

Рассолы всех озер относятся ко второму классу разной степени метаморфизации. Наиболее метаморфизованы рассолы Круглого и Айгульского озер, для которых коэффициент метаморфизации соответственно равен 0,32 и 0,27. Коэффициент метаморфизации Киятского и Кыркского озер колеблется в пределах 0,10—0,12.

Представляет интерес соотношение между компонентами солевой массы рассолов этих водоемов (табл. 33).

Таблица 33

Химический состав рассолов Киятского, Кыркского, Айгульского и Круглого озер (до начала садки солей)

Название озера	В % к сумме солей						Сумма солей
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	
Киятское	0,07	1,6	1,3	0,18	13,0	83,8	23,33
Айгульское	0,07	0,6	7,7	0,26	28,5	62,9	24,45
Круглое	0,04	0,4	7,6	0,20	24,2	67,35	24,77
Кыркское	0,09	3,0	2,5	0,24	24,2	69,9	16,15
Старое	0,02	0,3	8,2	0,16	44,8	46,55	25,78
Красное	—	1,1	4,3	0,15	14,41	80,05	17,71

#### ОЗЕРА С РАССОЛАМИ ПЕРВОГО КЛАССА — КЕРЛЕУТСКОЕ, ПУСУРМАН И ЧАЙКА

По химическому составу рассолы озер Керлеутского, Чайка и Пусурман относятся к рассолам первого класса разной степени метаморфизации (табл. 34).

Рассолы этих самосадочных озер резко отличаются от рассолов Сиваша по содержанию хлорида и сульфата магния. Для

Керлеутского озера характерно также пониженное содержание брома.

Концентрация солей в рассолах озер Керлеутское и Пусурман достигает в летние месяцы 26—27% и снижается в период осадков до 20—21%. Мощность слоя хлористого натрия в засухах Керлеутского озера в период наших наблюдений достигала 10—40 мм. В озере Чайка кристаллизация хлористого натрия не происходит. Еще до садки соли в этом озере становится очень мало рапы. Она смешивается с иловыми отложениями озера и при этом образуется солончак.

Морской тип рассолов озер Керлеутского, Пусурман, Чайка, как было установлено Н. С. Курнаковым, еще не говорит о связи их с морем и указывает на то, что в питании этих озер большое значение имеют сульфатные подземные воды (табл. 34 и 35).

Таблица 35

Состав солевого комплекса Перекопских озер первого класса и Сиваша

Название озера	Процент к солевой массе						Сумма солей	MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub>
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgBr <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
Керлеутское	80,00	15,45	3,58	0,15	0,73	0,10	23,84	0,23
Пусурман	80,42	15,60	2,56	0,21	1,13	0,08	26,31	0,18
Чайка	72,84	14,00	11,45	0,17	1,53	0,11	18,32	0,81
Сиваш	79,35	9,92	6,52	0,21	3,84	0,16	11,54	0,66

#### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СОЛЕВОГО КОМПЛЕКСА ОЗЕРНЫХ РАССОЛОВ ПРИ ИСПАРЕНИИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Изменение состава солевого комплекса рассолов при испарении их в природных условиях рассмотрен на примере Красного озера, где содержание солей в рапе в годовом разрезе колеблется в пределах от 8 до 28%.

На рис. 25 представлены кривые зависимости концентрации отдельных ионов рапы Красного озера от концентрации хлора. Эти кривые для всех компонентов солевой массы, исключая бикарбонат-ион, состоят из двух ветвей. Точка излома кривых, выражающих концентрацию натрия, магния и кальция, соответствует содержанию хлора около 15,5%, т. е. началу кристаллизации хлористого натрия. До этого содержание ионов солевой массы увеличивается пропорционально росту концентрации хлора, и

Химический состав рассолов						
Время отбора пробы	Озеро. Автор	Плотность	Содержание			
			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
<b>Керлеутское</b>						
VIII—1895 г.	Горный институт	—	—	1,328	16,51	—
X—1932 г.	Крымская соляная станция	—	—	0,82	14,45	0,0237
15/III 1955 г.	А. Понизовский	—	0,15	0,95	12,34	—
16/V	"	—	0,15	1,73	14,66	—
1/VIII	"	—	0,19	1,31	15,90	—
13/XII	"	—	0,15	1,18	16,54	—
4/VI 1960 г.	Е. Мелешко	—	0,021	0,847	15,36	—
18/VII	"	—	0,028	1,030	15,97	—
7/IX	"	—	0,046	1,710	15,729	—
3/X	"	—	0,033	1,319	15,773	—
<b>Чайка</b>						
VIII—1916 г.	Н. Курнаков и С. Жемчужный	—	—	1,500	8,86	—
2/VI—1955 г.	А. Понизовский	1,1470	0,025	1,87	10,00	—
4/VI—1960 г.	Е. Мелешко	—	0,028	0,16	0,577	—
<b>Пусурман</b>						
VIII—1916 г.	Н. Курнаков и С. Жемчужный	—	—	0,599	12,39	—
1/VI—1955 г.	А. Понизовский	1,2075	0,016	0,731	16,05	0,0489
5/IX	"	1,2144	0,019	1,004	16,06	0,097
17/X	"	—	0,015	0,741	16,80	—
9/XI	"	1,2083	0,015	0,773	15,85	0,0528

отношения между компонентами солевого комплекса остаются практически неизменными.

Содержание сульфат-иона в рассолах Красного озера начинает снижаться, вследствие кристаллизации гипса, значительно раньше начала перехода в твердую фазу хлористого натрия.

озер Керлеутского, Пусурман, Чайка

вес %									MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	сумма солей		
0,015	1,84	7,84	—	0,05	1,59	5,99	19,90	27,53	0,27	
0,06	1,13	7,521	0,018	0,21	0,717	3,887	19,09	24,00	0,18	
0,14	0,88	6,619	0,020	0,50	0,73	2,87	16,82	20,61	0,26	
0,08	1,15	7,51	0,020	0,21	0,76	3,63	19,02	24,66	0,21	
0,06	2,00	7,10	0,026	0,20	1,41	6,67	18,03	26,36	0,21	
0,04	1,87	7,71	0,020	0,14	1,36	6,26	19,60	25,61	0,22	
0,05	1,134	7,969	0,029	0,147	0,932	3,705	20,777	25,95	0,25	
0,04	1,492	7,996	0,037	0,105	1,198	4,895	20,322	26,557	0,24	
0,022	2,714	5,883	0,062	0,023	2,124	8,949	14,951	26,109	0,24	
0,022	2,090	6,900	0,043	0,037	1,622	6,901	17,536	26,139	0,23	
0,059	0,87	4,73	—	0,20	1,69	2,12	12,01	16,04	0,80	
0,082	1,08	5,25	0,020	0,28	2,10	2,57	13,33	18,32	0,81	
0,039	0,065	0,295	0,037	0,101	0,115	0,164	0,759	1,166	0,70	
0,062	0,929	6,51	—	0,56	—	3,21	1,51	20,55	0,18	
0,087	1,18	8,43	0,020	0,296	0,573	4,10	21,43	26,31	0,17	
0,123	0,50	6,03	0,026	0,419	0,915	9,09	15,33	25,71	0,10	
0,095	1,686	7,95	0,020	0,323	0,662	6,10	20,21	26,04	0,11	
0,083	1,190	8,33	0,020	0,283	0,740	4,10	21,16	25,94	0,18	

Вправо от точки перелома резко падает содержание в рассолах натрия и возрастает концентрация кальция и магния. Концентрация сульфат-иона падает почти до нуля. Концентрация гидрокарбонатного иона не зависит от общей солености рассолов.

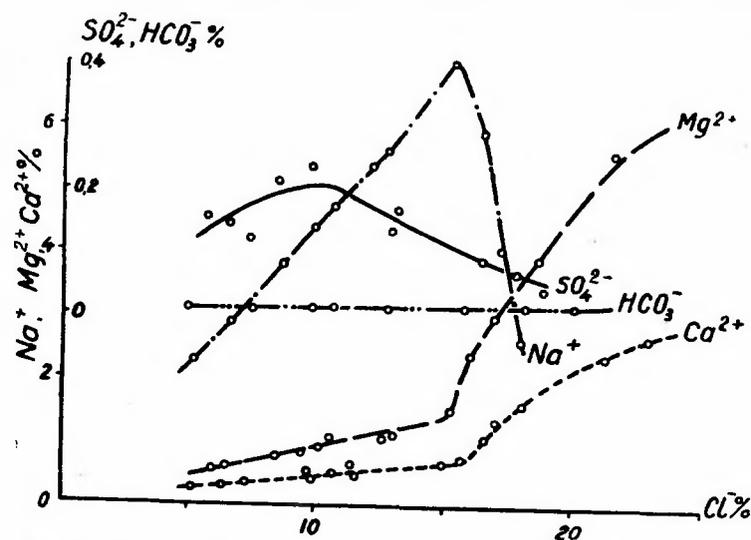


Рис. 25. Изменение ионного состава рассолов Красного озера в зависимости от концентрации хлора.

### ЩЕЛОЧНОСТЬ РАССОЛОВ

В рапе Перекопских озер второго класса бикарбонатов содержится в 2—3 раза меньше (0,008—0,011‰), чем в рассолах

Таблица 36

Изменение коэффициента карбонизации Перекопских озер в зависимости от концентрации хлора

Содержание ионов и коэффициент карбонизации	Мировой океан (Диттмар)	Старое озеро*		Красное озеро		Киятское озеро		Керлеутское озеро		Кыркское озеро
		ненасыщен. рассол	насыщен. рассол							
Cl⁻ в %	1,932	14,17	20,50	11,59	21,42	13,95	16,75	18,40	19,3	10,52
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0152	0,008	0,017	0,008	0,020	0,011	0,015	0,036	0,057	0,010
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> · 100 / Cl⁻	0,79	0,057	0,083	0,069	0,093	0,079	0,090	0,30	0,30	0,095

\* Для Старого озера приведены данные 1935 г. В последние годы, в связи с деятельностью завода, щелочность рассолов озера резко снизилась.

Сиваша, водах Черного и Азовского морей и океанов. Здесь, по-видимому, растворимость бикарбоната кальция понижается хлористым кальцием. В озерах первого класса (Керлеутском) концентрация бикарбонатов и карбонатов значительно выше и достигает 0,056‰ (табл. 36).

Щелочность рассолов высоких концентраций резко увеличивается, что объясняется, так же как и в Сиваше, образованием окиси карбоната магния переменного состава типа  $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ .

Так же как рапа Сиваша, рассолы Перекопских озер подчиняются закону изменения коэффициента карбонизации в гидросфере. Более строго этот закон применим к рассолам первого класса.

### МЕТАМОРФИЗАЦИЯ РАССОЛОВ

Наличие в Перекопской группе озер рассолов обоих классов дает материал для изучения процессов метаморфизации природных вод и решения вопросов, связанных с их генезисом.

Факт присутствия двух классов озер с различными коэффициентами метаморфизации говорит о том, что процессы, метаморфизующие рапу в озерах, имеют различную напряженность.

Для каждого из Перекопских озер характерен определенный коэффициент метаморфизации. Для Старого озера он имеет значение от 0,14 до 0,16; для Красного — 0,30—0,32; для Круглого — 0,28—0,32; для Киятского — 0,06—0,1; для Айгульского — 0,27; для Кыркского — от 0,10 до 0,12.

Среди озер первого класса наиболее высоким коэффициентом метаморфизации отличается озеро Чайка, где он равен 0,80. В других озерах (Керлеутском и Пусурман) этот коэффициент соответственно равен 0,20—0,25 и 0,18.

За период исследований озер (40—50 лет) коэффициенты метаморфизации рассолов оставались практически неизменными.

Факторы, оказывающие влияние на метаморфизацию рассолов, о которых уже шла речь, действуют и в Перекопских озерах. Роль каждого из них в процессе метаморфизации рассолов приводится ниже.

### ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ РАЙОНА ПЕРЕКОПСКИХ ОЗЕР И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КОЭФФИЦИЕНТ МЕТАМОРФИЗАЦИИ РАССОЛОВ

Согласно исследованиям Е. А. Ришес район Перекопских озер характеризуется особыми условиями формирования подземных вод. К этим особенностям относится затрудненность

водообмена в водоносном горизонте, что приводит к повышению солености вод, особенно в западной части района, и к накоплению в них хлористого кальция. Повышению солености способствует, по-видимому, вымывание солей из погребенных во впадинах илов и понтических отложений, а присутствие хлористого кальция указывает на возможную нефтеносность Перекопского района.

Артезианские напорные воды залегают на Перекопском перешейке на глубине 50—70 м и имеют плотный остаток 1,3—10,5 г/л (табл. 37)\*.

Химический состав вод и рассолов идентичен. В районах озер первого класса преобладают сульфатные воды, а второго класса — хлоркальциевые. Коэффициенты метаморфизации вод и рассолов почти совпадают. Обилие артезианских вод и характер химического состава указывают на то, что они имеют решающее значение для формирования солевого комплекса рассолов.

Грунтовые воды в Перекопском районе распространены повсеместно. Они залегают на глубине 1,5—2,5 м и, по-видимому, связаны с морскими. На эту связь указывает низкий уровень залегания (ниже уровня моря) и их химический состав.

Нами проанализированы грунтовые воды, отобранные в копанках на береговых обрывах и в скважинах при бурении до 2,5 м (табл. 38). Сухой остаток вод с береговых обрывов колеблется в пределах 0,46—11%. Как правило, более минерализованы воды Красного озера и западной части Старого.

Химический состав подавляющего большинства проб грунтовых вод представлен хлоридами и сульфатами натрия и магния, сульфатом и бикарбонатом кальция, присутствующими в разных соотношениях. Хлористый кальций содержится в нескольких пробах грунтовых вод Старого озера. Наличие его возможно за счет метаморфизации вод почвенными частицами.

Для того чтобы определить возможность превращения вод родников береговых обрывов, содержащих сульфат магния, в хлоркальциевые, были проведены соответствующие опыты (табл. 39).

В этих опытах вода берегового обрыва, содержащая сульфат магния, встряхивалась в течение часа с почвой, в водной вытяжке которой также содержался сульфат магния. Во всех случаях был определен переход сульфатных вод в хлоркальциевые.

\* В таблице приведена часть материала по химическому составу проб артезианских вод. Другие анализы по своему характеру не отличаются от помещенных в таблице.

Химический состав вод района Перекопских озер

Проба	Содержание в г/л					CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
<b>Район Красного озера</b>							
Самонзл. скважины (зап. берег)	0,339	0,811	0,082	—	0,036	0,41	—
Фонтанирующие скважины (северный берег)	1,160	3,404	0,065	—	3,171	0,34	—
"	0,143	0,509	0,066	—	1,680	0,28	—
Самонзл. скважины (южный берег)	0,293	0,704	0,149	—	1,87	0,51	—
<b>Район Старого озера</b>							
Напорные воды	0,060	0,617	0,197	—	2,130	0,09	—
"	0,150	0,553	0,218	—	2,160	0,28	—
"	0,064	0,617	0,204	—	2,160	0,09	—
Вода из родника берегового обрыва	—	3,800	1,621	1,419	8,867	—	0,37
<b>Район Айгульского озера</b>							
Вода из родника берегового обрыва	0,394	2,505	—	0,783	8,317	0,15	—
<b>Район Керлеутского озера</b>							
Напорные воды	—	0,110	0,018	0,062	0,027	—	0,16
Вода из родника берегового обрыва	—	1,430	1,500	0,885	4,860	—	1,05
<b>Район озер Кыркское и Чайка</b>							
Напорные воды	—	0,033	0,054	0,068	0,070	—	1,63
Вода из родника берегового обрыва	—	1,510	1,355	1,123	2,052	—	0,89

Таблица 38

## Химический состав грунтовых вод Старого и Красного озер

Район отбора проб	Содержание, в г/л								
	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	сумма солей	CaCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub>
<b>Старое озеро</b>									
Юго-восточная часть	0,39	0,74	1,90	0,87	—	5,61	9,52	—	2,18
Юго-западная часть	0,45	0,34	1,41	0,71	—	4,31	7,23	—	1,98
Северная часть	0,26	1,30	—	7,40	1,01	8,80	1,61	0,13	—
Западная часть	0,23	3,30	1,91	5,90	—	11,20	2,25	—	0,32
"	0,76	0,78	3,65	1,74	—	18,53	25,47	—	2,09
"	0,32	1,55	3,89	1,78	—	12,26	19,81	—	2,17
Восточная часть	0,42	4,99	0,99	10,16	—	18,69	34,95	—	0,97
"	0,26	3,90	2,09	8,05	—	19,36	33,60	—	0,25
Подыловая вода в восточной части озера	0,65	5,10	—	191,20	28,80	109,40	335,19	0,15	—
Подыловая вода в северной части озера	0,51	0,70	—	369,70	65,70	28,30	464,92	0,17	—
<b>Красное озеро</b>									
Западная часть	0,353	9,21	—	13,41	1,20	66,91	91,0	0,09	—
"	0,41	1,91	—	5,00	2,01	4,64	13,97	0,40	—
"	0,28	0,79	—	5,70	1,80	14,90	23,40	0,31	—

Хлоркальциевые воды были получены также при фильтрации 10-процентного раствора хлористого натрия через слой почвы.

Одновременно (опыты II—III) подвергались встряхиванию с почвой разбавленные рассолы Старого, Красного, Киятского и Керлеутского озер. После часового взаимодействия коэффи-

Таблица 39

## Метаморфизация вод берегового обрыва, водных вытяжек почв и рассолов Перекопских озер почвенными частицами

Проба	Содержание в %							
	сумма солей	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	CaCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub> MgCl <sub>2</sub>
<b>Опыт I</b>								
Вода родника берегового обрыва	0,95	0,07	—	0,19	0,087	0,56	—	2,19
Водная вытяжка почвы берегового обрыва	1,28	1,07	—	0,12	0,020	—	—	6,0
Вода—200 мл + почва—150 г	—	0,398	0,055	—	0,22	—	0,25	—
Почва—150 г + NaCl 10%—200 мл	—	0,59	0,532	—	0,18	—	3,02	—
<b>Опыт II</b>								
Рапа Красного озера, разбавленная в 4 раза	3,55	0,088	0,25	—	0,90	2,27	0,27	—
Та же рапа 200 мл + почва берегового обрыва 150 г	3,53	0,075	0,60	—	0,74	2,11	0,81	—
<b>Опыт III</b>								
Рапа Керлеутского озера, разбавленная в 8 раз	3,16	0,040	—	0,030	0,48	2,60	—	0,06
Рапа 200 мл + почва берегового обрыва 150 г	3,22	0,075	0,39	—	0,46	2,29	0,84	—

циент метаморфизации рассолов озер второго класса резко возрастал, а рапа Керлеутского озера первого класса перешла в сильно метаморфизованный рассол второго класса.

Тот факт, что грунтовые воды хлорид-сульфатного типа родников береговых обрывов Старого, Красного и Киятского озер при взаимодействии с почвами, содержащими в водных вытяжках сульфат магния, легко метаморфизуются в хлоркальциевые, указывает на то, что коллоидно-химические процессы также

играют определенную роль в формировании соляной массы рассолов Перекопских озер. Однако значение этих процессов меньшее, чем влияние хлоркальциевых подземных вод, так как в противном случае в составе группы Перекопских озер мы не имели бы озер с рассолами первого класса.

В Перекопских озерах происходят и биохимические процессы восстановления сульфатов. На это указывают залежи черной грязи, встречающиеся в отдельных местах озер. Однако из-за высокой концентрации в озерах солей биогенные факторы не получают широкого развития и оказывают лишь вспомогательное метаморфизирующее действие на рассолы.

### ЛУЧИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ

На рисунках 26, 27 приведены лучи кристаллизации солей из рассолов Перекопских озер. Фигуративные точки рассолов первого класса нанесены на 25° диаграмму четверной обратимой системы  $2\text{NaCl} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и рассолов второго класса на диаграмму четверной системы  $2\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Фигуративные точки рассолов первого класса, вследствие низкой сульфатности, располагаются вблизи линии  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$  и при предельном испарении рассолов, перемещаясь по лучу кристаллизации хлористого натрия, достигнут линии совместной кристаллизации  $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

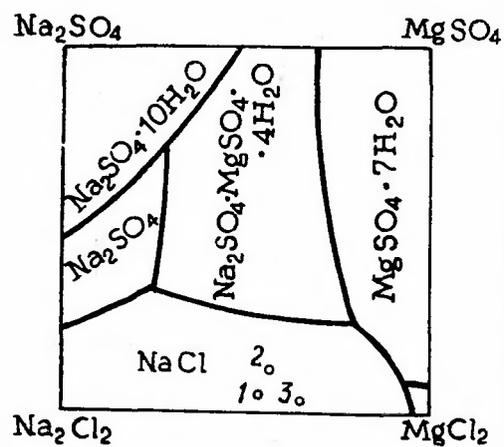


Рис. 26. Фигуративные точки рассолов озер: Керлеутского (1), Пусурман (2), Чайка (3).

второго класса на диаграмме системы  $2\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  также располагаются на прямой, исходящей из полюса хлористого натрия, что отвечает кристаллизации галита в природных условиях. Перелом, характеризующий состояние рассолов Старого озера, соответствует началу кристаллизации хлористого магния в виде бишофита.

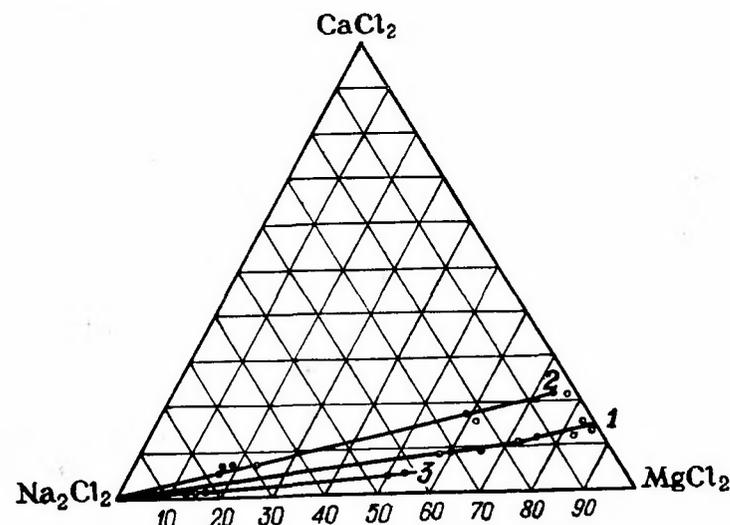


Рис. 27. Лучи кристаллизации солей из рассолов Старого (1), Красного (2), Княтского (3) озер.

## Глава VIII

### КЕРЧЕНСКАЯ ГРУППА СОЛЯНЫХ ОЗЕР

На Керченском полуострове известны свыше 10 соляных озер и солончаковых западин морского и континентального происхождения. Соляные озера морского происхождения расположены, главным образом, в северо-восточной холмистой части полуострова между Парпацким хребтом и Азовским морем (озера Акташское, Чокракское, Чурубашское, Тобечикское). В юго-западной равнинной части полуострова между Парпацким хребтом и Черным морем находятся все континентальные озера, так называемые «коли» — Марфовка, Карач, Ачи и три озера морского

Фигуративные точки составов рассолов озер

соленакпления — Качикское, Узунларское, Опук, или Элькинское.

Озера морского происхождения отделены от моря песчаными, фильтрующими пересыпями, шириной от 0,3 до 1,5—2 км.

Все перечисленные озера мелководны и имеют неправильную форму. Размеры озер приведены в таблице 40.

Мощность иловых отложений Керченских озер достигает 8 м (оз. Чурубашское) — 20 м (оз. Тобечикское). Дно Чокракского озера, а также Тобечикского и Аджиголь, покрывают черные илы, имеющие лечебные свойства. Иловые отложения Чокракского озера по физико-химическим и климатическим свойствам значительно превосходят известные грязи Сакского и Мойнакского озер.

Большинство Керченских озер морского соленакпления является самосадочными. Это не относится лишь к озерам Тобечикскому, в котором концентрация солей благодаря морскому каналу не превышает 5%, и Чурубашскому, куда в настоящее

Таблица 40

Размеры Керченских озер

Название озера	Длина, км	Ширина, км	Площадь, км <sup>2</sup>	Глубина, м
Акташское	8,0	3,5	25,0	0,2
Чокракское	—	—	8,5	0,8
Чурубашское	3,5	1,5	4,5	0,7
Тобечикское	9,0	5,0	35,0	0,4
Опукское	—	—	10,0	0,6
Узунларское	10,0	5,5	45,0	0,1

время поступает большое количество глиняной пульпы из обогатительной фабрики Камышбурунского железорудного комбината.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

По химическому составу (табл. 41) рассолы Керченских озер относятся к двум типам: хлоридно-сульфатному ( $K = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$ ) и сульфатному ( $K = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}$ ).

Рассолы хлоридно-сульфатного типа характерны для озер

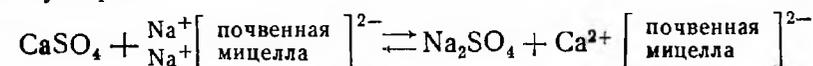
морского, а сульфатного — для континентального соленакпления.

Коэффициент метаморфизации рассолов озер Чокракского и Опук равен 0,65—0,80, озер Акташского, Узунларского, Чурубашского, Аджиголь — 0,20—0,40 и озера Тобечикского превышает единицу.

Рассолы озер континентального соленакпления (колей) характеризуются повышенной сульфатностью и качественно изменчивым коэффициентом метаморфизации. Для озера Марфовка он равен  $\frac{Na_2SO_4}{MgSO_4} = 0,2—0,4$  и  $\frac{MgSO_4}{MgCl_2} = 1—11$ .

Причиной различной степени метаморфизации рассолов, видимо, являются коллоидно-химические процессы катионного обмена между рассолами и илами, поверхностные и подземные воды.

В озерах континентального соленакпления сульфат-ион концентрируется в процессе взаимодействия между грунтами, содержащими в поглощенном комплексе ионы натрия, и гипсом, присутствующим в большом количестве в глинах Керченского полуострова:



Доказательством накопления сульфатов в районе озер можно считать химический состав выцветов солей на дне канавы вблизи озера Карач (% к сумме солей): CaCO<sub>3</sub>—1,37%, CaSO<sub>4</sub>—0,65%, MgSO<sub>4</sub>—4,10%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—88,83% и NaCl—5,05%.

Таким образом, в Керченских озерах прослеживаются два конкурирующих процесса — один из них приводит к понижению коэффициента метаморфизации рассолов, другой — к накоплению в рапе сульфатов.

Фигуративные точки состава рассолов Керченских озер на 25° диаграмме взаимной системы 2NaCl—MgSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O располагаются в полях кристаллизации галита, тенардита и астраханита (рис. 28).

При испарении рассолов Керченских озер морского соленакпления, после кристаллизации карбоната и сульфата кальция, выделяется хлористый натрий, а из континентальных — тенардит.

К концу испарительного сезона в озерах формируется слой поваренной соли мощностью до 35 мм (оз. Чокрак, Опук). В коли Марфовка летом 1957 г. впервые обнаружена кристаллизация тенардита с небольшой примесью галита. Осенью тенардит

Таблица 41

## Химический состав рассолов соляных

Название озера	Дата	Содержание, в вес. %						
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Акташское	X/1948	0,075	6,45	0,0227	0,65	0,20	0,49	0,07
	VI/1947	0,045	19,14	0,0825	1,07	0,04	2,63	—
	XII/1958	0,013	9,06	—	0,80	0,143	0,71	0,08
	VIII/1962	0,022	15,55	0,0533	1,111	0,024	1,64	0,20
Чокракское	X/1948	—	11,24	0,0920	3,15	0,01	2,20	—
	VII/1957	0,098	17,70	—	2,82	0,08	2,65	—
	XII/1958	0,032	11,36	0,0411	1,43	0,05	1,05	0,27
	XII/1962	0,058	14,30	0,0472	1,74	0,03	1,04	—
Чурубашское	VII/1958	0,012	0,99	0,0035	0,17	0,05	0,06	—
Тобечикское	X/1957	0,021	2,73	0,0095	0,47	0,06	0,19	—
	XII/1958	0,021	2,78	0,090	0,54	0,06	0,22	0,05
Узунларское	VI/1957	0,054	19,65	—	1,83	0,10	2,02	—
	X/1957	0,028	9,62	—	0,68	0,17	0,50	—
	XII/1958	0,012	9,27	0,0260	0,73	0,13	0,60	0,11
Элькинское	X/1957	0,033	15,07	—	2,00	0,03	1,49	—
	X/1958	0,026	14,96	0,047	1,42	0,03	0,92	0,32
Аджиголь	X/1957	0,013	10,88	0,0321	0,73	0,06	0,61	—
	XII/1958	0,020	4,71	—	0,68	0,11	0,37	0,08
Марфовка	X/1948	—	4,80	0,0151	4,30	0,06	0,78	—
	VI/1957	0,13	15,95	—	9,50	0,04	1,86	—
	X/1957	0,08	9,37	0,035	4,93	0,05	1,76	—
	X/1958	0,17	11,77	—	9,25	0,03	2,61	—
	XII/1958	0,17	11,74	—	8,60	—	2,58	0,10
Карач	X/1957	0,030	0,25	—	0,09	0,03	0,03	—
Ачи	X/1956	0,034	7,58	—	2,68	0,67	0,54	—

## озер Керченского полуострова

Na <sup>+</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Сумма солей	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
								MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
3,28	0,099	0,68	0,21	1,76	—	8,42	11,12	0,12	—
7,92	0,060	0,92	1,26	9,29	—	20,14	30,84	0,14	—
4,72	0,017	0,05	0,59	2,30	—	11,99	15,11	0,21	—
7,56	0,029	0,06	1,33	5,41	—	18,96	26,15	0,20	—
11,84	—	0,03	3,84	5,28	—	18,06	27,94	0,69	—
9,66	0,02	0,02	3,38	3,77	—	23,55	31,01	0,89	—
5,89	0,041	0,07	2,10	2,57	—	15,19	20,50	0,82	—
8,13	0,078	0,03	2,15	2,37	—	20,67	25,29	0,87	—
0,55	0,016	0,17	0,06	0,19	—	1,40	1,86	0,34	—
1,57	0,027	0,19	0,43	0,42	—	3,99	5,05	1,02	—
1,59	0,028	0,19	0,51	0,41	—	3,98	5,19	1,27	—
9,91	0,076	0,27	2,09	6,25	—	25,17	33,85	0,33	—
5,48	0,017	0,56	0,35	1,68	—	13,93	16,58	0,21	—
5,02	0,016	0,44	0,53	1,93	—	12,76	15,89	0,28	—
7,89	0,044	0,08	2,44	3,89	—	20,06	26,51	0,66	—
8,45	0,035	0,06	1,72	2,22	—	21,47	26,11	0,78	—
6,18	0,017	0,20	0,74	1,80	—	15,72	18,78	0,41	—
2,51	0,027	0,34	0,56	1,03	—	6,39	8,48	0,54	—
4,71	0,22	0,19	3,84	—	1,50	10,64	16,33	—	0,39
11,38	0,17	—	9,21	—	3,19	20,29	32,86	—	0,35
5,08	0,11	0,09	6,12	2,05	—	12,93	21,98	2,98	—
7,16	0,12	—	11,60	0,98	—	18,20	30,84	11,81	—
6,87	0,04	0,11	3,42	—	1,63	6,52	11,79	—	0,48
0,13	0,04	0,08	0,04	0,07	—	0,32	0,54	0,56	—
5,11	0,05	0,19	2,69	—	0,59	12,49	16,01	—	0,22

## ЕВПАТОРИЙСКАЯ ГРУППА СОЛЯНЫХ ОЗЕР

Озера Евпаторийской группы расположены на берегу Каламитского залива Черного моря в районе Саки — Евпатория. В нее входит 14 соляных водоемов и в том числе самое большое в Крыму озеро Сасык-Сиваш (табл. 43).

Соляные озера этой группы изучали крупнейшие ученые нашей страны и специализированные лаборатории (см. список литературы).

Чем же вызван такой интерес к этим водоемам? С Евпаторийскими озерами связана история развития соляной, химической промышленности и бальнеологии. Здесь впервые в России построены бассейны для испарения рассолов и добычи солнечной поваренной соли (А. Конради, 1896). В 1916 г. на базе Сакского озера построен первый химический завод по получению из рассолов вначале только брома и хлористого магния, а затем в большом ассортименте производных брома и магнезиальных продуктов.

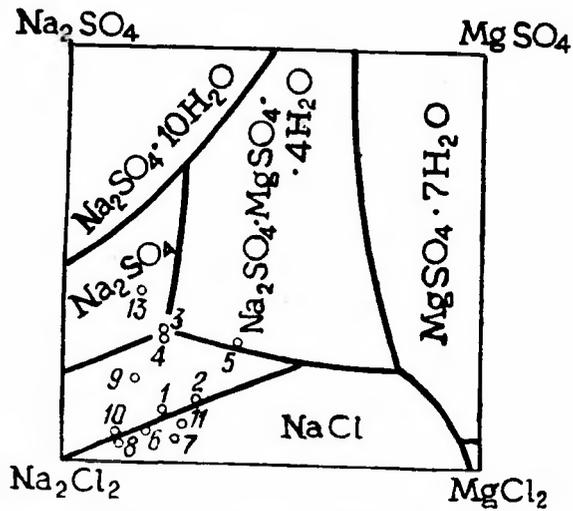


Рис. 28. Фигуративные точки рассолов Керченских озер: 1, 2 — Чокракское озеро, 3, 4, 5, 13 — Марфовка, 6 — Аджиголь, 7, 8 — Узунларское озеро, 9 — Ачи, 10 — Сиваш, 11 — Карач.

перешел в мирабилит. В августе 1958 г. в солевых осадках этого озера были обнаружены гексагидрит и эпсомит (табл. 42).

Таблица 42

Химический состав солей коли Марфовка

Проба	Весовые %						
	H <sub>2</sub> O	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	нераст. остаток	сумма
Проба № 1 (23/VI 1957 г.)	0,18	2,31	—	97,29	0,29	—	100,07
Проба № 2 (23/VI 1957 г.)	0,75	2,30	2,44	92,96	0,92	—	99,38
Проба № 6 (16/X 1957 г.)	55,50	3,06	2,53	37,23	0,58	0,94	99,61
Проба № 7 (16/X 1957 г.)	56,60	4,26	1,90	37,40	0,13	0,12	100,41

Таблица 43

Размеры озера Евпаторийской группы

Название озера	Длина озера, км	Ширина озера, км	Площадь озера, км <sup>2</sup>	Глубина озера, м
Сасык-Сиваш	18,0	12,0	71,0	0,70
Сакское	8,5	3,0	15,5	0,80
Кызыл-Яр	5,7	2,2	6,9	0,15
Богайлы	1,5	1,4	0,9	0,20
Б. Отар-Мойнакское	2,4	1,0	1,76	0,85
М. Отар-Мойнакское	—	—	0,12	0,45
Б. Яли-Мойнакское	1,2	0,6	0,5	0,40
Конрадское	0,5	0,2	0,06	0,45
Галгаское	—	—	0,16	0,55
Аирчинское	1,0	0,1	0,5	0,25
Аджи-Байчи	1,5	0,7	1,2	0,65
Ойбурское	4,0	1,5	5,0	0,30

Еще в 1802 г. в Саках была открыта первая грязелечебница и тем положено начало бальнеологии с применением рапы и илов отложений.

Евпаторийская группа соляных озер, Сакский химический завод, а также организованная в Саках в 1926 г. и впоследствии переведенная в Евпаторию Крымская научно-исследовательская соляная станция стали школой советских галургов. Здесь воспитывались кадры солевиков для галургической промышленности Соликамска, Арало-Каспийского бассейна, Сибири и других районов страны.

Озера, о которых идет речь, являются водоемами морского происхождения. От моря они отделены песчано-гравистыми с примесью битой ракушки пересыпями шириной от 0,17 км (Кизыл-Яр) до 1,6 км (Сасык-Сиваш) и протяженностью до 13 км.

Уровень рапы в озерах ниже уровня моря в среднем на 0,6—

0,8 м. Почти во всех водоемах обнаружены крупные залежи черных, темно-серых и серых илов мощностью до 12—17 м. Черные илы Сакского и Мойнакского озер используются для грязелечения.

Под рапой обычно расположена гипсовая и известняковая корка толщиной 0,5—2,5 см, под которой находится черный ил мощностью до 2,5 м (Сакское озеро). Ниже залегают серые илы.

В Сакском озере в толще илов обнаружена линза погребенной поваренной соли, мощностью более 3,5 м. Запасы поваренной соли только в западной части озера оцениваются А. И. Дзенс-Литовским (1962) ориентировочно в 3,5 млн. м<sup>3</sup>, или около 7 млн. тонн.

Химический состав корневой поваренной соли следующий

Таблица 44

озер Евпаторийской группы

Название озера	Месяц отбора	Содержание в						
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Сасык-Сиваш	XI	0,023	6,464	0,804	0,0230	0,104	0,466	0,0129
	IX	0,031	8,523	1,144	—	0,115	0,676	—
Сакское	VIII	0,021	7,11	1,076	—	0,105	0,749	—
	IX	0,014	8,030	1,250	—	0,114	0,838	—
Кизыл-Яр	VII	0,027	16,33	0,23	—	0,021	1,51	—
	VIII	0,08	7,78	0,47	—	0,32	0,58	0,0160
Б. Отар-Мойнакское	V	0,018	8,068	1,084	0,0275	0,102	0,549	0,0162
	IX	0,018	8,54	1,16	—	0,11	0,59	—
Б. Отар-Мойнакское	VI	0,045	5,59	0,89	0,0191	0,11	0,38	—
Б. Яли-Мойнакское	IX	0,032	8,16	0,79	—	0,10	0,59	0,0165
М. Яли-Мойнакское	IX	0,040	7,94	1,00	0,0275	0,11	0,56	—
Тереклы-Конрадское	V	0,046	11,02	1,83	—	0,050	1,08	0,0118
Галгасское	VIII	—	—	—	—	—	—	—
Ойбурское	VIII	—	—	—	—	—	—	—
Айджи-Байчи	VIII	—	—	—	—	—	—	—
Аирчинское	VIII	—	—	—	—	—	—	—
Круглое	IX	—	—	—	—	—	—	—

вес. %							MgSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>
Na <sup>+</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	сумма	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
3,568	0,031	0,291	0,672	1,292	9,070	11,468	0,52	—
4,679	0,041	0,354	1,121	1,761	11,891	15,168	0,64	—
3,610	0,027	0,334	1,030	2,021	9,153	12,810	0,48	—
—	0,019	0,374	1,205	2,328	10,359	14,285	0,51	—
7,82	0,031	0,071	0,23	5,74	19,87	25,94	0,04	—
3,62	0,011	0,67	0,27	2,39	9,38	13,15	—	0,11
4,61	0,024	0,33	1,098	1,28	11,71	14,44	0,86	—
4,86	0,023	0,34	1,15	1,40	12,35	15,28	0,82	—
3,21	0,059	0,33	0,82	0,85	8,18	10,24	0,97	—
4,45	0,043	0,32	0,71	1,74	11,31	14,12	0,71	—
4,45	0,053	0,33	0,96	1,45	11,82	14,11	0,66	—
5,94	0,061	0,12	2,18	2,49	15,11	19,97	0,85	—
—	0,038	0,14	1,62	1,67	17,78	21,25	0,98	—
—	0,028	0,43	0,96	1,28	11,70	14,40	0,75	—
—	0,041	—	2,12	2,01	19,95	24,12	1,06	—
—	0,028	0,044	2,06	1,70	18,09	21,92	1,21	—
—	0,065	—	2,86	3,09	18,58	24,60	0,92	—

(вес. %): NaCl — 97,05—99,16; MgSO<sub>4</sub> — 0,14; MgCl<sub>2</sub> — следы; посторонние примеси 2,16—0,75.

Источниками питания озер являются морские воды, поступающие путем инфильтрации через пересыпи (они составляют 3—8% общего притока вод). Подземные воды и воды поверхностного стока дают 46—60% общего баланса вод и осадки — 35—45%.

Питающие воды содержат повышенное количество сульфатов. Коэффициент метаморфизации вод выше единицы. Реже встречаются хлоркальциевые воды. Последние представлены главным образом в озере Кизыл-Яр. Вследствие обильности этих вод, они оказывают существенное влияние на химический состав рапы озера, метаморфизуя ее до рассолов второго класса.

Озера Евпаторийской группы в прошлом служили крупной сырьевой базой для добычи поваренной соли. В настоящее время используются промышленностью Сакское и Сасык-Сивашское озера и для грязелечения — Сакское и Б. Отар-Мойнакское.

Для рационального использования Сакское озеро разделено двойной перемычкой на два бассейна: восточный (лечебный, откуда берут грязь и рапу для бальнеологии) и западный, представляющий сырьевую базу Сакского химического завода. Эта часть разделена перемычками на бассейны.

Восточная оконечность озера отделена от основной части земляной насыпью, образовавшей пресноводное Михайловское озеро. Для пополнения запасов рапы и сброса паводковых вод Сакское озеро соединено с морем канавой со шлюзами.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

По химическому составу рассолы Евпаторийских озер (за исключением озера Кизыл-Яр) относятся к первому классу с разной степенью сульфатности (табл. 44). Рапа озера Кизыл-Яр имеет переменный состав и часто переходит из хлоркальциевого типа в сульфатный и наоборот. Больше того, временами в различных частях озера в один и тот же период присутствует рапа обоих классов.

Подробная химическая и физико-химическая характеристика этой группы озер дана Н. С. Курнаковым, В. Г. Кузнецовым, А. И. Дзенс-Литовским (1936). Здесь необходимо лишь указать, что коэффициент метаморфизации рассолов большинства Евпаторийских озер значительно выше, чем воды Черного моря, что связано с их питанием грунтовыми водами, обогащенными сульфатами.

## Глава X

### ТАРХАНКУТСКАЯ ГРУППА СОЛЯНЫХ ОЗЕР

В состав Тарханкутской группы входят следующие соляные озера: Донузлавское (второе по величине и самое глубокое озеро в Крыму), Оленевское (Караджа), Джарылгач, Сасык, Карлав, Бакал и другие более мелкие. Все они представляют собой водоемы морского происхождения и отделены от моря пересыпями длиной до 12 км. Пересыпи сложены из песка, гравия и створок моллюсков. Они довольно легко фильтруют морскую воду.

Донные отложения озер, мощность которых около 6—12 м, представлены, главным образом, серыми илами. Илы сильно засорены ракушкой и для бальнеологических целей имеют лишь местное значение. Соляные корни в Тарханкутских озерах не обнаружены.

Главным источником соляного и водного питания озер являются атмосферные осадки и морская вода, поступающая фильтрационно через пересыпи.

Концентрация рассолов Тарханкутских озер значительно ниже, чем в других соляных водоемах Крыма, и не превышает 10—11% солей (табл. 45).

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАССОЛОВ

По химическому составу рассолы Тарханкутских озер относятся к рассолам первого класса с коэффициентом метаморфизации  $\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$  от 0,65 до 0,95

Содержание отдельных ингредиентов в рапе, за исключением бикарбоната, пропорционально концентрации хлор-иона.

Из рассолов Тарханкутских озер, по данным П. Т. Данильченко (1932), Е. Мелешко, Н. Владимировой и автора (1960), кристаллизуется, главным образом, карбонат кальция с примесью карбоната магния и сульфата кальция.

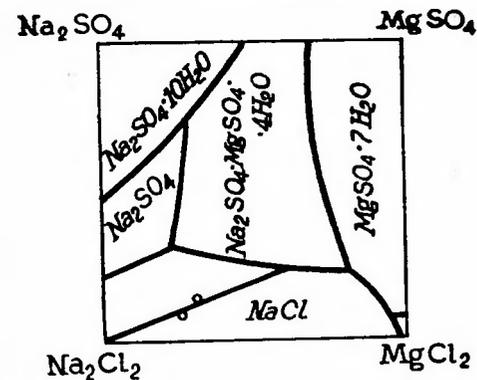


Рис. 29. Фигуративные точки рассолов Тарханкутских озер.

## Химический состав рассолов Тарханкутских

## соляных озер (вес. %)

Наименование озера. Место отбора пробы	Время отбора пробы	Химический состав рассолов Тарханкутских						соляных озер (вес. %)							
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	Сумма солей	MgSO <sub>4</sub> / MgCl <sub>2</sub>
Донузлавское	1930*	0,022	5,35	0,76	0,177	0,37	2,92	0,0181	0,029	0,373	0,627	0,972	7,62	9,62	0,64
	1935**	0,022	4,95	0,77	0,11	0,33	2,84	—	0,029	0,350	0,660	0,770	7,22	9,02	0,85
• (у пересыпи)	XI—1957	0,020	4,65	0,67	0,10	0,33	2,61	0,0157	0,027	0,330	0,550	0,840	6,62	8,88	0,65
• (там же)	V—1958	0,024	4,74	0,68	0,09	0,33	2,67	0,0161	0,032	0,290	0,600	0,830	6,80	8,75	0,72
•	VII—1958	0,020	5,03	0,72	0,10	0,35	2,83	0,0171	0,026	0,330	0,610	0,880	7,20	9,06	0,69
• (сев.-вост. ч.)	VII—1958	0,018	0,070	0,064	0,012	0,012	0,045	—	0,023	0,022	0,061	—	0,115	0,221	—
• вода из родн.	VII—1958	0,018	0,234	0,066	0,014	0,024	0,130	—	0,024	0,026	0,059	0,045	0,330	0,434	1,31
Сарыголь	VIII—1932**	—	1,30	0,17	0,04	0,07	0,73	—	—	0,11	0,110	0,21	1,91	2,37	0,52
• (сев.-зап. ч.)	XI—1957	0,012	1,342	0,18	0,029	0,092	0,74	0,0044	0,016	0,084	0,158	0,236	1,922	2,41	0,66
• (там же)	V—1958	0,038	1,59	0,19	0,031	0,08	0,94	—	0,051	0,063	0,187	0,197	2,38	2,88	0,95
•	IX—1958	0,017	1,20	0,19	0,026	0,08	0,68	—	0,022	0,069	0,185	0,193	1,53	2,00	0,95
Панское	VII—1932**	0,011	6,15	0,91	0,122	0,45	3,44	—	0,045	0,402	0,784	1,143	8,74	11,08	0,68
•	1933**	0,033	6,12	0,92	0,13	0,43	3,38	0,038	0,043	0,42	0,78	1,05	8,60	11,18	0,74
• (юго-вост. ч.)	XI—1957	0,020	4,86	0,73	0,11	0,33	2,76	—	0,016	0,35	0,606	0,81	7,031	8,82	0,74
• (там же)	V—1958	0,032	4,31	0,68	0,101	0,304	2,45	—	0,012	0,306	0,589	0,72	6,22	7,89	0,84
•	IX—1958	0,026	3,93	0,61	0,091	0,262	2,22	—	0,034	0,281	0,521	0,61	5,04	6,49	0,74
Олень	VII—1932**	0,012	2,99	0,42	0,068	0,202	1,552	0,028	0,020	0,203	0,345	0,509	4,20	5,44	0,67
• (0,5 км от пересыпи)	1955	0,025	5,30	0,33	0,134	0,280	2,93	—	0,033	0,428	0,036	1,071	7,424	8,992	0,034
Джарылгач (юго-вост. ч.)	VII—1932**	0,008	4,47	0,69	0,10	0,30	2,15	—	0,010	0,331	0,57	0,70	6,51	8,17	0,80
• (там же)	1933**	0,033	4,99	0,77	0,121	0,34	2,79	—	0,043	0,37	0,64	0,80	7,28	9,9	0,79
• (юго-вост. ч.)	1955	0,026	0,055	0,048	0,018	0,02	0,009	—	0,035	0,032	0,032	0,053	0,025	0,177	0,60
• (у пересыпи)	V—1958	0,046	5,03	0,75	0,10	0,36	2,84	—	0,060	0,29	0,08	0,87	7,22	9,15	0,78
• (там же)	IX—1958	0,032	6,55	0,95	0,13	0,46	3,69	—	0,042	0,401	0,84	1,14	8,27	10,72	0,74
Бакал	VII—1932**	0,009	2,92	0,56	0,12	0,20	1,66	—	0,016	0,39	0,35	0,51	4,23	5,50	0,68
•	1932**	0,010	3,01	0,58	0,12	0,23	1,63	0,025	0,016	0,39	0,36	0,58	4,14	5,65	0,65
• (у пересыпи)	VI—1958	0,034	4,10	0,72	0,11	0,33	2,27	—	0,046	0,34	0,60	0,81	5,77	7,57	0,74

\* — данные П. Т. Данильченко.

\*\* — данные Н. С. Курнакова.

Фигуративные точки рассолов Тарханкутских озер при выражении анализов по Иенекке, располагаются в поле кристаллизации хлористого натрия и совпадают с точками, характеризующими воды океана и Черного моря (рис. 29).

## Глава XI

### БРОМ В СОЛЯНЫХ ВОДОЕМАХ КРЫМА

Систематические исследования геохимии брома соляных водоемов Крыма были начаты В. М. Филиппео (1934—1940) и в послевоенные годы продолжены нами (А. М. Понизовский, 1953; Е. С. Бурксер, А. М. Понизовский, Е. П. Мелешко, 1958; Е. П. Мелешко, А. М. Понизовский, 1960).

В результате этих работ получены новые материалы по бром в Крыму, представляющие большой научный и практический интерес.

Вопросы распределения брома в рассолах соляных водоемов решались путем сопоставления между собой коэффициента  $\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$ , определенного для каждого из водоемов.

Так как Азовское и Черное моря являются основными источниками пополнения бромом рассолов соляных водоемов Крыма, то было определено содержание брома также в морских водах.

При этом бром определялся циановым методом по С. И. Сходцеву (1933), а хлор — по Морю.

### БРОМ В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Абсолютное содержание брома в верхних слоях Черного моря у берегов Крыма колеблется в пределах  $2,92—3,23 \cdot 10^{-3}\%$  (табл. 46). Среднее содержание равно  $3,17 \cdot 10^{-3}\%$ . Соответственно бромный коэффициент имеет значение  $0,310—0,338$  и в среднем равен  $0,329$ .

По сравнению с океаном черноморская вода прибрежной зоны обеднена бромом и характеризуется пониженным бромным коэффициентом.  $K_{\text{Br}}$  для океана —  $0,340—0,342$  (С. В. Бруевич, 1948).

### БРОМ В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

Воды Азовского моря содержат бром в значительно меньшем количестве, чем прибрежные воды Черного моря (табл. 47).

Несмотря на опресненность Азовского моря, его бромный ко-

Таблица 46

Содержание брома в воде Черного моря и океана

Место отбора пробы	Br · 10 <sup>-3</sup> %	Cl, %	$\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$
Ялта, Желтоновский пляж	3,09	0,930	0,332
Севастополь, Приморский бульвар	3,10	0,962	0,322
Гурзуф (среднее из 10 определений)	3,17	0,969	0,326
Феодосия	3,19	0,993	0,321
Среднее значение	3,18	0,965	0,329
Атлантический океан	7,05	1,906	0,342

Таблица 47

Содержание брома в воде Азовского моря

Место отбора пробы	Горизонт, м	Br 10 <sup>-3</sup> %	Cl, %	$\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$
Ст. № 737	0	2,18	0,630	0,341
	5	2,14	0,630	0,340
	8	2,14	0,641	0,341
Ст. № 738	11	2,01	0,591	0,340
Ст. № 739	0	2,01	0,593	0,339
	5	2,01	0,605	0,333
	10	2,00	0,598	0,335
Азовское море, м. Зюк	0	2,15	0,618	0,348
Арабатская стрелка, Сольпром (Соляное)	0	1,69	0,528	0,320
	То же	0	1,69	0,512
То же	0	2,10	0,600	0,350
Среднее значение	—	1,94	0,571	0,337

эффицент почти не отличается от океанского и равен 0,337.

В частях моря, примыкающих к Керченскому проливу, вследствие влияния черноморской воды концентрация брома несколько повышается. Изменения концентрации брома в частях Азовского моря, примыкающих к Арабатской Стрелке (Соляное), не обнаружены.

### БРОМ В РАССОЛАХ СИВАША

Вопрос о содержании и распределении брома в рассолах Сиваша и хлорбромном коэффициенте этих рассолов имеет прямое отношение к оценке Сиваша как сырьевой базы для добычи брома.

Относительное и абсолютное содержание брома в рапе южной части Восточного Сиваша и Западного Сиваша определялось В. М. Филиппео (1936), Е. С. Бурксером (1928), однако их данные (табл. 48) нельзя считать надежными, так как найденное этими исследователями значение бромного коэффициента колеблется в значительных пределах и отличается от данных, полученных в последнее время.

Тот факт, что Сиваш питается водой Азовского моря, дает основание предполагать, что бромный коэффициент сивашских рассолов должен быть равен морскому. Это предположение было бы необоснованным, если бы в Сиваше происходило образова-

Таблица 48

Бром в рассолах Сиваша  
(по данным различных исследователей)

Место отбора пробы	Автор	$\text{Br}^- \cdot 10^{-3} \%$	$\text{Cl}^- \%$	$\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$
Соляное	В. М. Филиппео	17,0	5,51	0,309
	"	18,9	6,10	0,310
	"	21,5	6,83	0,315
	"	25,4	8,05	0,317
Средний водоем	"	16,60	6,05	0,275
Западный водоем (Кугаран)	"	16,30	5,51	0,294
"	Е. С. Бурксер	26,45	—	0,310

Распределение брома в рассолах Сиваша

Место отбора пробы	Дата	$\text{Br}^- \%$	$\text{Cl}^- \%$	$\frac{\text{Br}^- \cdot 100}{\text{Cl}^-}$
<b>Восточный Сиваш (1947 г.)</b>				
Чонгарский мост	30/I	0,0063	1,838	0,343
"	30/III	0,0080	3,368	0,340
"	10/V	0,0061	1,792	0,340
"	30/IX	0,0073	2,183	0,334
Алексеевская засуха	15/X	0,0220	6,539	0,337
Южный Сиваш	11/X	0,0171	5,057	0,338
"	11/X	0,0172	5,070	0,339
Сев. Соляного	11/X	0,0202	5,925	0,341
"	11/X	0,0204	5,995	0,340
"	11/X	0,0217	6,502	0,337
"	11/X	0,0232	6,824	0,340
Зап. с. Рыбацкое	11/X	0,0348	10,157	0,342
"	11/X	0,0350	10,180	0,343
"	11/X	0,0370	10,550	0,332
Среднее значение из 140 определений	—	—	—	0,338
<b>Западный Сиваш (1953 г.)</b>				
Мыс Кугаран	10/VIII	0,0400	12,020	0,334
	10/X	0,0356	10,853	0,326
	20/XI	0,0338	10,100	0,334
	10/XIII	0,0293	9,102	0,332
<b>Западный Сиваш (1954 г.)</b>				
Среднее значение	30/I	0,0260	7,398	0,352
	20/II	0,0256	7,301	0,352
	10/III	0,0170	5,098	0,336
Среднее значение	—	—	—	0,335

9\*\* Соляные ресурсы Крыма

ние нерастворимых соединений брома или имела бы место избирательная адсорбция брома донными отложениями.

В Сиваше концентрация брома увеличивается пропорционально концентрации рассола (табл. 49).

Бромный коэффициент для рассолов всех частей Сиваша практически постоянный и в среднем равен 0,338.

Между абсолютным содержанием брома и хлора имеет место прямолинейная зависимость (рис. 30). Эта зависимость может

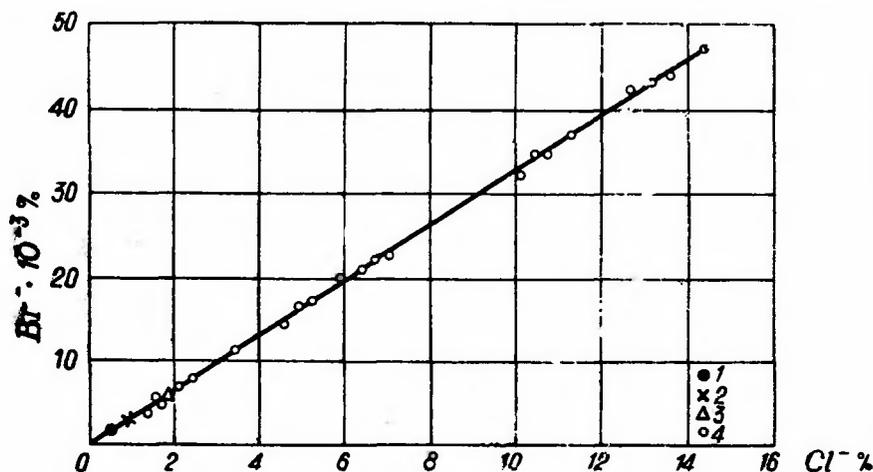


Рис. 30. Зависимость между содержанием хлора и брома в воде Азовского (1), Черного (2) морей, океана (3) и рассолов Сиваша (4).

быть выражена уравнением, позволяющим вычислить абсолютное содержание брома в сивашских рассолах, при любой концентрации до садки поваренной соли:

$$C_{Br} = K \cdot S,$$

где:  $C_{Br}$  — содержание брома (в %),

$S$  — сумма солей (в %),

$K$  — коэффициент, в среднем равный 0,0019.

Коэффициент  $\frac{MgCl_2}{Br}$  для рассолов Южного Сиваша имеет

значение 53,5 (В. М. Филиппео, 1937, и В. П. Ильинский, 1948, для Сиваша дают цифру 59, для Сакского озера — 72,5 и для рассолов Сасык-Сивашского озера — 64,8).

Из отношений  $\frac{MgCl_2}{Br^-}$  следует, что на Сиваше одних и тех же концентраций по бромю можно достигнуть раньше, чем на Сакском озере.

Что касается коэффициента  $\frac{H_2O}{Br^-}$ , указывающего на количество воды, приходящееся на одну тонну брома, то для Сиваша он имеет значение 4070 (а не 6600, как приводят В. М. Филиппео и В. П. Ильинский).

### БРОМ В ПЕРЕКОПСКИХ СОЛЯНЫХ ОЗЕРАХ

В рассолах Перекопских озер бром присутствует в качестве аксессуарного элемента в количестве 0,16—0,22% суммы солей. Концентрация его до начала садки хлористого натрия увеличивается пропорционально содержанию хлора и колеблется в пределах 19—55·10<sup>-3</sup>%. Согласно многолетним данным, такая концентрация практически постоянна для всех озер, кроме озера Старого (табл. 50).

Относительное содержание брома, хлорбромный коэффициент для большинства озер ниже океанского. Следует отметить, что из озер, рассолы которых имеют бромный коэффициент близкий океанскому, лишь Пусурман относится к первому классу, а остальные — ко второму. Для озер первого класса (Керлеутское и Чайка) характерно пониженное относительное содержание брома.

Бромный коэффициент рассолов большинства Перекопских озер характеризуется большим постоянством. Исключение составляет озеро Старое, из рассолов которого с 1934 г. извлекается бром. В настоящее время концентрация брома в водоеме искусственно повышается путем подачи сюда рассолов озера Красного (табл. 51).

Между содержанием брома и хлора, например, в рассолах Красного и Керлеутского озер есть определенная зависимость (рис. 31, 32). В рапе озера Красного она выражается ломаной линией (рис. 31), состоящей из двух ветвей. Одна из них соответствует начальным стадиям испарения рассолов озера, другая — насыщенным относительно хлористого натрия. Точка пересечения обеих ветвей соответствует началу садки хлористого натрия (при концентрации хлора 15%). На рис. 32 точки излома нет, так как кристаллизация хлористого натрия из рассолов Керлеутского озера происходит в размерах, не оказывающих существенного влияния на химический состав рассолов.

Таблица 50

Содержание брома в рассолах Перекопских озер  
до кристаллизации хлористого натрия

Название озера	Br · 10 <sup>-3</sup> , %	Cl, %	Сумма солей, %	Br · 100 / Cl <sup>-</sup>
Красное, среднее из 18 определений	32,6	10,75	19,37	0,30
Старое, 1932 г.	99,5	16,00	22,86	0,62
1934 г.	90,0	14,61	21,56	0,62
1938 г.	63,2	19,90	21,30	0,46
Среднее из 18 определений				
1953 г.	24,4	13,45	—	0,17
1964 г.	11,3	14,6	—	0,08
Киятское, среднее из 18 определений	32,5	15,55	24,60	0,21
Керлеутское, среднее из 9 определений	27,5	13,80	24,20	0,20
Кыркское, среднее из 5 определений	34,5	12,75	21,60	0,27
Айгульское, среднее из 4 определений	55,2	16,45	25,65	0,34
Круглое, среднее из 2 определений	51,2	16,00	25,79	0,34
Чайка, среднее из 2 определений	19,0	6,77	12,35	0,28
Пусурман	48,9	16,05	26,31	0,30

Таблица 51

Содержание брома в концентрированных рассолах  
Перекопских озер

Название озера	Br · 10 <sup>-3</sup> , %	Cl, %	Сумма солей, %
Красное	129,1	18,08	26,31
Киятское	59,0	16,21	25,50
Керлеутское	31,3	14,33	23,99
Кыркское	56,5	16,27	25,61
Айгульское	221,1	23,65	32,02
Пусурман	97,0	16,06	25,71

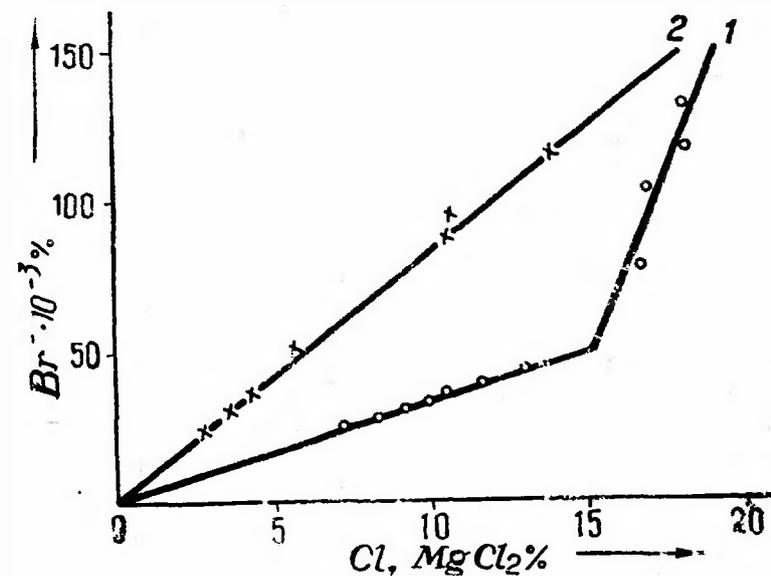


Рис. 31. Зависимость между содержанием хлора (1), хлористого магния (2) и брома в рассолах Красного озера.

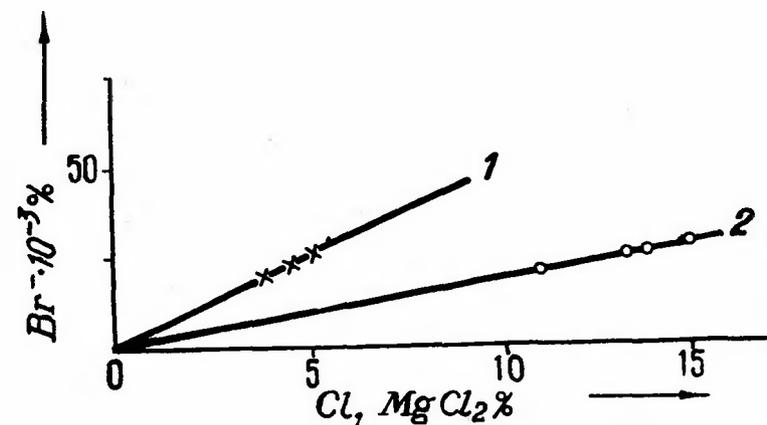


Рис. 32. Зависимость между содержанием хлора (1), хлористого магния (2) в рассолах Керлеутского озера.

Между концентрацией брома и хлористого магния для рассолов всех озер Перекопской группы имеет место прямолинейная зависимость.

#### ПУТИ НАКОПЛЕНИЯ БРОМА В РАССОЛАХ ПЕРЕКОПСКИХ СОЛЯНЫХ ОЗЕР

Выше указывалось, что Перекопские озера никогда не имели связи с морем, являющимся основным источником питания бромом большинства соляных озер Крыма. Между тем бром в рассолах этих озер присутствует в большом количестве.

Для выяснения путей накопления брома в рассолах Перекопских озер изучено содержание его в подземных водах и почвах района, а также в иловых отложениях.

**Бром в грунтовых водах, питающих Перекопские озера,** содержится в количестве, колеблющемся в широких пределах и в ряде проб достигающем 0,0085% (табл. 52). Особое внимание

Таблица 52

Содержание брома в грунтовых водах района Перекопских озер

Район отбора проб	Весовые %			Br-100 Cl-
	Cl-	Br-	сумма солей	
<b>Старое озеро</b>				
Юго-восточная часть	0,412	0,0014	0,952	0,34
Юго-западная часть	0,320	0,0014	0,723	0,43
Северо-западная часть	0,301	0,0013	0,468	0,44
Северная часть	0,950	0,0037	1,808	0,39
Западная часть	1,120	0,0038	2,254	0,34
"	1,138	0,0041	2,469	0,36
Восточная часть	1,891	0,0085	3,795	0,45
"	1,865	0,0089	3,630	0,48
Подыловая вода	2,271	0,111	33,52	0,49
"	3,344	0,130	46,49	0,39
<b>Красное озеро</b>				
Западная часть	1,141	0,0035	2,409	0,31
"	1,999	0,0088	4,098	0,44
Вода берегового обрыва	1,440	0,0049	2,849	0,34

обращают на себя две пробы подыловых вод Старого озера. Эти высокоминерализованные воды самоизливались из скважин с глубины 0,8—1,1 и 1,9—2,2 м. Содержание брома в этих пробах составляет соответственно 0,130% и 0,111%. Коэффициент метаморфизации вод равен 0,18, т. е. он такой же, как и поверхностных рассолов озера.

**Бром в почвах береговых обрывов** в районе озер присутствует в количестве от 0,001 до 0,005% веса почвы (табл. 58). Для определения его содержания и возможности поступления при промывании почв водами поверхностного стока были подвергнуты исследованию пятикратные водные вытяжки более 30 образцов почвы с глубин 2,0—2,9 м. Хлорбромный коэффициент водных вытяжек значительно выше, чем грунтовых вод и рассолов озер, и в отдельных случаях превышает единицу. Изменение отдельных компонентов солевой массы водных вытяжек по глубинам представлено на графиках (рис. 33), из которых видно, что содержание брома изменяется соответственно остальным компонентам солевой массы.

Главными источниками брома в почвах района Перекопских озер являются грунтовые воды и аэровынос из Черного моря и Сиваша.

**Распределение брома в иловых отложениях озер** изучено при бурении скважин в ложах водоемов (Старого и Красного) на глубину до двух метров. На этом примере была исследована возможность пополнения запасов брома в рассолах за счет иловых отложений. Изучению подвергались выжимки, полученные при давлении 50 кг/см<sup>2</sup> (табл. 53).

Как видно из таблицы, содержание брома в илах Старого и Красного озер на глубине 0,3 м и ниже составляет 0,08—0,17%. Это примерно в 3—10 раз выше, чем его концентрация в рапе. Такое количество брома было в рассолах озер до начала работы Перекопского бромного завода.

Значение бромхлорного коэффициента илового раствора Старого озера составляет 0,60—0,90, что также соответствует бромхлорному коэффициенту рассолов до эксплуатации озера на бром (табл. 50).

До глубины 0,2—0,3 м от поверхности содержание брома и хлорбромный коэффициент иловых растворов были такими же, как в рапе озер в момент исследований.

Эти данные указывают, что в обмене бромом с рапой участвует только верхний слой донных отложений, полужидкой консистенции, легко передвигаемый при перемещении рапы под действием ветра.

Таблица 53

Содержание брома в иловых растворах и водных вытяжках береговых грунтов Красного и Старого озер

(содержимое водных вытяжек в % к грунтам, высушенным при 180°)

Горизонт, м	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Сумма солей	$\frac{Br^- \cdot 100}{Cl^-}$
<b>Красное озеро (иловые растворы)</b>				
<i>Западная часть</i>				
0—0,15	13,55	0,0442	20,87	0,33
0,20—0,40	14,48	0,0627	22,18	0,43
0,85—0,95	13,01	0,0580	19,83	0,45
1,85—1,95	11,52	0,0599	22,14	0,41
<b>Береговые грунты (водные вытяжки)</b>				
<i>Юго-восточная часть</i>				
0,30—0,50	0,30	0,0012	—	0,39
0,75—0,80	0,49	0,0014	—	0,27
0,90—0,95	0,42	0,0017	—	0,40
2,85—2,95	0,37	0,0012	—	0,33
<b>Старое озеро (иловые растворы)</b>				
0,40—0,80	17,63	0,1133	25,32	0,64
0,80—1,20	17,60	0,1351	24,74	0,79
1,20—1,50	14,77	0,098	21,70	0,66
1,50—1,80	13,76	0,0914	20,55	0,66
<b>Береговые грунты (водные вытяжки)</b>				
0,0—0,1	0,26	0,0022	—	8,46
0,1—0,6	0,44	0,0093	—	2,12
0,6—1,0	0,31	0,0057	—	1,67
1,4—1,7	0,37	0,0004	—	0,12

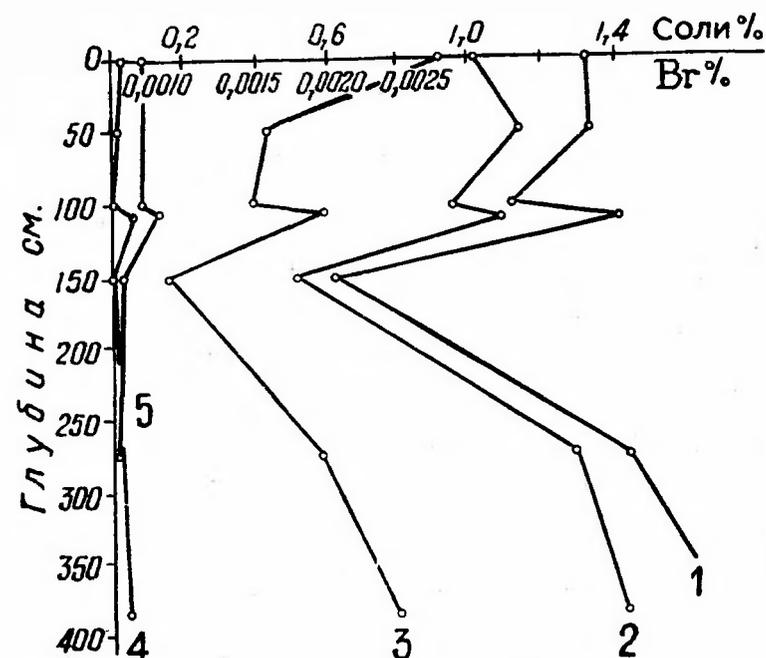


Рис. 33. Содержание солей в водной вытяжке почв района Красного озера на различных глубинах: 1 — сумма солей; 2 — NaCl; 3 — Br<sup>-</sup>; 4 — MgSO<sub>4</sub>; 5 — CaSO<sub>4</sub>.

#### БРОМ В КЕРЧЕНСКИХ, ТАРХАНКУТСКИХ И ЕВПАТОРИЙСКИХ ОЗЕРАХ

Содержание брома в рассолах Керченских, Тарханкутских и Евпаторийских озер в качестве акцессорного элемента колеблется в широких пределах (табл. 54, 55).

Наиболее высокая концентрация брома в Керченских озерах, несколько ниже — в Евпаторийских.

Наиболее высокое содержание брома обнаружено в рассолах колеи Керченского полуострова. Так, в озере Марфовка, оно составляет 0,035%—0,060%. Здесь накопление брома, по-видимому, связано с аэровыносом солей из моря.

Бромхлорный коэффициент рассолов Керченских озер до точки кристаллизации хлористого натрия практически не отличается от океанского. Это относится как к озерам морского, так и континентального соленакпления.

Таблица 54

## Содержание брома в рассолах Керченских соляных озер

Название озера	Весовые %			Br- · 100	Br- · 100	MgSO <sub>4</sub>
	Br-	Cl-	MgCl <sub>2</sub>	Cl-	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Акташское	0,0227	6,45	1,76	0,35	1,29	0,12
"	0,0410	14,33	3,43	0,30	1,20	0,14
"	0,0825	19,14	9,29	0,43	0,99	0,14
Чокракское	0,0472	14,30	2,37	0,33	1,98	0,91
"	0,0679	14,93	3,58	0,45	1,90	0,87
"	0,0920	11,24	5,58	0,82	1,64	0,69
Узунларское	0,0277	9,69	1,68	0,29	1,65	0,21
"	0,0877	19,95	6,28	0,44	1,40	0,33
Тобечикское	0,0095	2,73	0,42	0,35	2,30	1,02
Чурубашское	0,00346	0,99	0,19	0,35	1,85	0,35
Аджиголь	0,0321	10,87	1,80	0,30	1,78	0,41
Марфовка	0,035	9,37	2,05	0,33	1,69	2,98
С и в а ш	—	—	—	0,34	1,94	0,67

Таблица 55

## Бром в рассолах Тарханкутских и Евпаторийских соляных озер

Название озера	Весовые %		Br- · 100
	Br-	Cl-	Cl-
Донузлавское	0,0157	4,65	0,338
"	0,0161	4,74	0,340
"	0,0172	5,05	0,340
Сарыголь	0,0044	1,34	0,328
Панское	0,0205	6,12	0,338
Оленевское	0,0100	2,99	0,337
Бакал	0,0101	3,01	0,336
Б. Яли-Мойнакское	0,0242	7,35	0,330
"	0,0306	8,74	0,350
Ойбурское	0,0354	10,585	0,330
Конрадское*	0,0567	14,064	0,400
Галгасское	0,0533	15,232	0,350

\* Бромхлорный коэффициент рассолов до точки кристаллизации повышенной соли равен 0,30—0,35.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вопрос о распределении брома в соляных водоемах Крыма имеет не только теоретический интерес, но и большое практическое значение, так как открывает пути к освоению новых сырьевых баз для развития бромной промышленности.

Несмотря на то, что изучение крымских соляных водоемов начато давно, вопрос о содержании в них брома в литературе был освещен недостаточно, а применявшаяся ранее методика его определения не всегда давала достаточно точные результаты.

Проведенные в последнее время исследования позволили заново рассмотреть вопрос о концентрации брома в воде Черного и Азовского морей, а также в рассолах морского типа на разных стадиях испарения, вплоть до начала садки хлористого натрия. Одновременно стало возможным определить содержание брома в рассолах континентальных озер, изучить пути накопления в них брома и возможность перехода в рассолы брома из иловых отложений водоемов.

Анализ полученных результатов позволяет установить следующие закономерности в геохимии брома Черного и Азовского морей и соляных водоемов Крыма:

в прибрежных водах Черного моря содержание брома колеблется в пределах  $2,93—3,32 \cdot 10^{-3}\%$ , т. е. примерно в два раза ниже, чем в воде океана. Содержание брома в воде Азовского моря  $1,94—2,0 \cdot 10^{-3}\%$ ;

бромный коэффициент Черного моря равен 0,329 и Азовского — 0,337;

в Сиваше содержание брома увеличивается пропорционально хлору;

в рассолах Перекопских озер до начала кристаллизации хлористого натрия содержание брома равно  $19 \cdot 10^{-3}—55 \cdot 10^{-3}\%$ . Бромный коэффициент рассолов равен 0,17—0,34. Из Перекопских озер, рассолы которых имеют бромный коэффициент близкий к океанскому, лишь Пусурман относится к первому классу, а остальные к озерам второго класса;

главными источниками пополнения брома в рассолах Перекопских озер являются грунтовые и поверхностные воды. Выщелачивание брома из илов озер происходит в весьма ограниченных размерах. В этом процессе участвуют лишь верхние слои илов, мощностью 20—30 см;

в рассолах озер Тарханкутской, Евпаторийской и Керченской групп, фильтрационно связанных с морем, содержание

брома колеблется от  $10 \cdot 10^{-3}$  до  $92 \cdot 10^{-3}\%$ . Бромхлорный коэффициент для рассолов этих озер до садки галита очень близок к океанскому.

## Глава XII

### КАЛИЙ И СТРОНЦИЙ В РАССОЛАХ КРЫМСКИХ СОЛЯНЫХ ВОДОЕМОВ

#### КАЛИЙ В СИВАШЕ

Калий и натрий являются одними из наиболее распространенных элементов земной коры. Первого в ней содержится 2,58%, второго — 2,75%, Калий имеет большее, чем натрий, сродство с почвенными и глинистыми частицами и обычно в природных водах присутствует в значительно меньшем количестве, чем натрий. В воде океана, морей и соляных водоемов, генетически связанных с океаном, количество калия составляет около 3% натрия.

Калиевый коэффициент  $\frac{K^+ \cdot 100}{Cl^-}$  имеет значение близкое к 2 и

остаётся постоянным до кристаллизации хлористого натрия.

Абсолютное содержание калия в сивашских рассолах непрерывно растёт и по мере повышения солёности и при концентрации начала кристаллизации хлористого натрия достигает 0,32%, или  $385 \text{ г/м}^3$  (табл. 30), что составляет 3,72% количества натрия в рассолах.

Калиевый коэффициент при испарении рассолов практически не изменяется (табл. 56). Его среднее значение для Азовского, Чёрного морей, а также разных частей Сиваша, совпадает.

Критерием оценки калиеносности рапы может служить также отношение  $\frac{NaCl}{KCl}$  (Н. С. Курнаков, 1917).

#### КАЛИЙ В ПЕРЕКОПСКИХ ОЗЕРАХ

Абсолютное и относительное содержание калия в рассолах Перекопских озёр в 15—30 раз ниже, чем в рассолах Сиваша одинаковой хлорности (табл. 63). Оно также ниже, чем в других континентальных озёрах, не имеющих связи с калийными залежами. Например, коэффициент калиеносности рассолов соляных

Таблица 56

Содержание калия (в %) и калиевые коэффициенты воды океана, морей и рассолов Сиваша

	Океан (по Бруевичу)	Чёрное море (по Филиппею)	Азовское море	С и в а ш			
				хут. Валок	Соляное	Западный водоем	
$K^+$	0,0390	0,0206	0,0115	0,111	0,159	0,232	0,319
$Cl^-$	1,87	1,00	0,555	5,45	7,80	11,25	15,45
$K^+ \cdot 100$	2,01	2,06	2,07	2,03	2,01	2,04	2,02
$Cl^-$							
$\frac{NaCl}{KCl}$	37,00	37,00	36,00	—	38,00	36,00	—

Таблица 57

Концентрация калия и калиевые коэффициенты рассолов Перекопских озёр

Наименование озера	Весовые %		$\frac{K^+ \cdot 100}{Cl^-}$	$\frac{NaCl}{KCl}$
	$K^+$	$Cl^-$		
Старое	0,0094	14,90	0,063	713
	0,0094	14,90	0,063	720
	0,0105	16,80	0,063	545
	0,0105	14,10	0,074	574
Красное	0,0147	10,80	0,136	437
	0,0147	10,70	0,137	448
	0,0120	8,62	0,139	426
	0,0136	8,91	0,157	426
	0,0131	8,71	0,150	433
	0,0094	6,37	0,148	415
Керлеутское	0,0162	14,74	0,110	623
	0,0162	14,74	0,110	624

озер Кулундинской степи имеет значение 130—240, дельты Волги — 100—300, редко достигая 500—600. В Перекопских озёрах он колеблется в пределах 400—700.

Резкое обеднение калием рассолов Перекопских озер впервые было отмечено Н. С. Курнаковым (1917).

#### О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ НА СИВАШЕ

Теоретические основы кристаллизации калийных солей из сивашских рассолов разработаны В. П. Ильинским (1948) и В. Г. Валяшко (1962). Вопрос о возможности получения калийных солей из рассолов соляных водоемов Крыма, и, в частности, Сиваша, изучался рядом исследователей, которые пришли к противоположным выводам.

По мнению И. А. Каблукова (1915), из рапы может быть выделено до 50% содержащегося в ней хлористого калия.

Э. И. Сапирштейн (1923) считает, что при получении 50—100 млн. пудов поваренной соли в год можно добывать 2,5—4,5 млн. пудов различных калийных солей.

Согласно данным А. Ф. Сагайдачного (1927) кристаллизация калийных солей из рапы начинается при отношении  $\frac{\text{NaCl}}{\text{KCl}} \sim 2$  (концентрация рассола около 35° Be'). Из одного литра рапы плотности 1,265 можно получить 60 г 75% MgSO<sub>4</sub> и 98,3 г 17% KCl.

Отрицательное мнение о возможности производства калийных солей из рапы высказал Б. Г. Пантелеймонов (1925). По его расчетам, получение калийных солей из рассолов Сакского озера в комплексе с хлористым натрием нерентабельно.

В послевоенные годы получением калийных солей при комплексной переработке сивашских рассолов никто не занимался, так как считалось, что организация карналлитового производства на базе сивашских рассолов не имеет перспективы, особенно \*если учесть мощные залежи калийных солей в нашей стране.

В настоящее время предложен ряд новых методов извлечения калия из воды океана и рассолов (Ф. Маздаца, В. Рина, 1961; М. Какаяма, Т. Мацуо, 1961, и др.). Это дает основание полагать, что к изучению вопроса о производстве калийных солей на Сиваше следует вернуться.

#### СТРОНЦИЙ В РАССОЛАХ КРЫМСКИХ СОЛЯНЫХ ВОДОЕМОВ\*

Стронций является одним из главных компонентов морской воды и по относительному содержанию занимает седьмое место

\* Стронций в рассолах соляных водоемов Крыма является аксессуарным элементом.

(Х. В. Харвей, 1948; С. В. Бруевич, 1948) среди элементов, входящих в ее состав.

Концентрация стронция в океанской воде составляет 14—16 мг/л и всего в 30—33 раза ниже, чем кальция, и почти в три раза выше, чем бора. По мнению ряда исследователей (Г. Ваттенберг, Е. Тиммерманн, 1937; А. П. Виноградов, 1944; А. П. Виноградов, Т. Ф. Боровик-Романова, 1945, и др.), стронций в морской воде присутствует в виде карбоната и сульфата.

Растворимость карбоната стронция в дистиллированной воде при 25°С 8—10 мг/л, карбоната кальция — 13—60 мг/л, сульфата стронция — 148 мг/л и сульфата кальция свыше 2000 мг/л (А. Б. Здановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эзрохи, Е. И. Ляховская, 1963). Это указывает на то, что углекислый и сернокислый стронций должны кристаллизоваться одновременно с углекислым кальцием и гипсом.

Однако хлориды щелочных металлов и другие соли резко повышают растворимость стронциевых солей (при содержании 15% хлористого натрия в воде растворимость сульфата стронция возрастает в 13 раз. А. П. Виноградов, Т. Ф. Боровик-Романова, 1945). Вследствие этого морская вода содержит стронциевые соли в количестве примерно в пять раз меньшем, чем необходимо для насыщения.

Концентрация стронция в соляных водоемах Крыма (табл. 58) колеблется в широких пределах\*. В Сиваше она составляет 26 мг/л (Северный Сиваш) и 46 мг/л (Южный Сиваш). Соотношение между содержанием стронция, кальция и хлора практически совпадает с океанским. В Перекопских озерах концентрация стронция в 5—7 раз выше, чем в Сиваше, и достигает 295 мг/л (Старое озеро). Корреляция между содержанием стронция и других компонентов солевой массы в рассолах этих озер резко нарушена по сравнению с океаном. Для них характерно очень высокое значение коэффициента  $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Sr}^{2+}}$  и низкое  $\frac{\text{Sr}^{2+}}{\text{Cl}^-} \cdot 10^4$ .

В рассолах Перекопских озер большая часть стронция, по всей вероятности, находится в виде сульфата. Это предположение можно обосновать следующим:

1. Содержание стронция в рассолах озер, выраженное в мг экв/л, почти в два раза выше, чем бикарбонатного иона, т. е. стронция содержится 1,7—3,3 мг экв/л, бикарбонатного иона — 0,5—1,5 мг экв/л.

\* Стронций в рассолах определен Г. А. Кальян.

2. При минералогических исследованиях в береговых суглинках озер В. А. Супрычевым (личное сообщение) обнаружен цестин.

Таблица 58

Концентрация стронция в рассолах соляных водоемов Крыма

Место отбора пробы	мг/л		г/л		Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> · 10 <sup>4</sup>
	Sr <sup>2+</sup>	SrCO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Сиваш (Соляное)	44	73,9	76,7	1,18	27	5,7
"	46	77,3	81,5	1,18	26	6,0
"	40	67,2	—	1,25	30	—
" Южный пролив	36	60,5	—	0,97	27	—
" Стрелковое	30	50,4	—	0,81	27	—
" Счастливец	26	43,7	—	—	—	—
" Кугаран	34	57,1	—	—	—	—
Красное озеро	144	421,9	173,8	6,25	43	0,8
"	157	263,8	240,0	13,85	88	0,7
Старое озеро	290	487,2	184,3	63,1	218	1,6
"	295	495,6	168,0	92,95	312	1,8
"	220	369,6	191,3	26,4	120	1,2
Киятское озеро	99	166,3	198,2	27,6	276	0,05
"	223	374,6	—	—	—	—
Айгульское озеро	150	252,0	—	—	—	—
Керлеутское озеро	52	87,4	—	—	—	—
Мойнакское озеро	48	80,6	97,6	0,84	17,5	5,0
"	45	75,6	72,2	1,22	27	5,9
Марфовское озеро	19	31,9	110,7	0,58	30	1,7
"	19	31,9	55,1	0,68	36	3,5
Чокракское озеро	38	63,8	103,4	0,57	15	3,7
"	12	20,2	126,4	0,11	9	1,0
Океан	13	23,4	1,90	0,40	30	7,4

Глава XIII

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАССОЛОВ\*

Многолетние исследования крымских соляных озер дали весьма ценные в научном и практическом отношении материалы, которые способствуют более полному и целесообразному использованию огромных соляных ресурсов полуострова при значительном снижении себестоимости выпускаемой продукции. В связи с этим первостепенное значение приобретают вопросы комплексной переработки рассолов. Это даст народному хозяйству страны в большом количестве магnezитовые огнеупоры, фармацевтические препараты, наполнители для полимерных материалов, бром и бромпроизводные, магнезиальные соли, хлористый натрий, строительные теплоизоляционные и конструктивные материалы и т. д.

Отдельные технологические узлы получения химических продуктов из рапы и проекты технологических схем разрабатываются и совершенствуются в институтах АН СССР, Крымской лаборатории ГИПХ, Крымском филиале НИИСМИ, Московском институте тонкой химической технологии и других научно-исследовательских учреждениях страны. Однако схемы комплексной переработки рассолов обычно отражают ведомственную заинтересованность учреждений, которыми они разработаны. Создание же унифицированной схемы затруднено из-за большого ассортимента продуктов, которые возможно получить, а также частой смены спроса на них. К тому же между предприятиями должна существовать тесная взаимосвязь. Иначе производство некоторых веществ превысит потребности народного хозяйства. Недостаточное внимание уделялось ранее и технико-экономической проработке схем.

В настоящее время для комплексного использования рассолов утвердились два основных направления.

\* Вопросы комплексной переработки соляных рассолов освещены в литературе, приводимой ниже. Здесь рассматриваются лишь главные принципы этих процессов. «Рассолы Сиваша и пути их промышленного использования», Госхимиздат, М.—Л., 1940.

Сборники трудов Государственного института прикладной химии, вып. 40, 1948, и вып. 47, 1960, Госхимиздат, Л.

«Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер», АН УССР, Киев, 1958.

«Химическая наука и промышленность», II, № 6, 1957.

«Вопросы комплексной переработки рассолов морского типа и получения рапных строительных материалов», Крымиздат, Симферополь, 1963.

Первое — переработка концентрированных рассолов солености 26—27% путем испарения их в бассейнах для выделения хлористого натрия. Производство брома и бромпроизводных, хлористого и сернокислого магния, окиси магния, магниезиальных строительных материалов (совелита, ньювеля и др.), гипса осуществляется в заводских условиях при дальнейшем испарении маточных рассолов и химической их переработке. Главным элементом этого комплекса является бром.

Второе — использование разбавленных рассолов с концентрацией солей — 3—3,5% (типа океанской воды). Этот вариант базируется почти полностью на применении химических методов переработки рапы и предусматривает производство рапной гидроокиси магния и брома.

Главным элементом комплекса при переработке слабых рассолов следует считать рапную окись магния.

Из рапы низкой концентрации гидроокись магния можно получать известковым методом без десульфатизации рассолов, так как гипс, образующийся по реакции:  $MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4$ , будет находиться в растворенном состоянии.

Степень изученности этих схем и большие потребности народного хозяйства в галургических продуктах делают актуальным их освоение.

Наиболее перспективной сырьевой базой для подготовки и использования концентрированных рассолов является Западный Сиваш, а слабых — Южный Сиваш.

Вследствие мелководности Западного Сиваша и создания здесь искусственного режима в результате сооружения дамб, рапоохранилищ и других гидротехнических сооружений, концентрация рассолов в водоеме в ближайшие годы повысится до начала кристаллизации хлористого натрия и станет стабильной. Запасы солей при этом возрастут в несколько раз.

Освоению Западного Сиваша в значительной степени благоприятствуют следующие обстоятельства:

- 1) район Западного Сиваша примыкает к железной дороге Джанкой—Херсон;
- 2) западное Присивашье пересекает трасса Северо-Крымского канала;
- 3) наличие Перекопских озер, которые можно использовать в качестве рапоохранилищ;
- 4) большое количество засух, пригодных для строительства соляного промысла крупного масштаба.

Южный Сиваш имеет ряд преимуществ перед другими частями бассейна. К главнейшим из них относятся:

- 1) мощность и устойчивость запасов сырья;
- 2) наличие вблизи водоема крупных месторождений высококачественного известняка, необходимого для производства рапной окиси магния;
- 3) близость к Азовскому морю, куда возможен сброс отработанных рассолов.

Вблизи Южного Сиваша пройдет трасса Северо-Крымского канала. К тому же этот район весьма перспективен в отношении наличия газа, который явится энергетической базой химических заводов и может быть использован для технологических нужд.

Широкое освоение Сиваша, начавшееся после XX съезда КПСС, откроет пути к созданию в Крыму крупной химической промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

- Агроклиматический справочник Крымской области. Гидрометеиздат, Л., 1959.
- Алекин О. Л. Общая гидрохимия. Гидрометеиздат, Л., 1948.
- Алентьев А. А. Сиваш, как новый источник получения окиси магния. Сб. работ Укр. НИИ огнеупоров и кислотоупоров, вып. 44, Харьков, 1938.
- Алентьев А. А. Получение магнезитовых огнеупоров из рапы Сиваша. Тр. конференции по проблеме Сиваша. Изд. АН УССР, Киев, 1940.
- Алентьев А. А. и Блох Г. А. Рапная окись магния, как составная часть резиновых смесей. Укр. химич. ж., XVI, вып. 3, 1950.
- Алентьев А. А., Петухова Г. М. Магнезиальные вяжущие из рапной окиси магния. Получение изделий типа ксилолит. Сб. «Комплексное использование солян. ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Алентьев А. А. и Соколовский А. Д. Получение высокомагнезиальных стекол из рапной гидроокиси магния. Там же.
- Альбов С. В. Гидрогеология Крыма, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
- Аносов В. Я. и Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР. М. — Л., 1947.
- Арав Р. И., Дроздов К. С., Кусенко Ю. М., Понизовский А. М., Севастьянов Н. Г., Колосова Л. И. О безобжиговой переработке и механизме твердения мелкокристаллического рапного гипса. Сб. «Вопросы комплексной перераб. рассолов морск. типа и получ. рапных строит. матер.». Крымиздат, 1963.
- Арав Р. И., Понизовский А. М., Червочинская А. И., Севастьянов Н. Г. О физико-химических свойствах рапного гипса. Там же.
- Арав Р. И., Колосова Л. И. О получении и механизме твердения безобжиговых строительных материалов на основе магнезиального гипса и карбоната магния. Там же.
- Бекетов В. Н. Йод, бром и борная кислота в окрестностях Керчи и на Таманском полуострове. Изв. АН, серия IV, т. X, № 11—18, ч. 2, 1916.
- Беляев Л. И. О выносе морских солей в атмосферу. Тр. морского гидрофизич. ин-та, т. 3, АН СССР, 1950.

- Бергман А. Г., Лужная Н. П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. Изд. АН СССР, М., 1951.
- Бережной А. С. Магнезиальные огнеупоры на основе окиси магния из рапы крымских озер. Сб. трудов Всес. научн.-исслед. ин-та огнеупоров, т. 48, Metallurgizdat, 1956.
- Бережной А. С. Изготовление основных огнеупоров из рапной окиси магния. Сб. «Комплексное использование солян. ресурсов Сиваша и Перекопских озер», АН УССР, Киев, 1958.
- Бисярин А. П. Отчет о работах Присивашской соляной экспедиции 1946—1947 гг. Фонды Крымской геологической экспедиции, 1948.
- Богомолов Ю. А. О производстве металлического магния на базе крымских озер. «Экономика и культура Крыма», № 7, 1934.
- Богомолов Ю. А. Большой Сиваш. Сб. «Сиваш и перспективы его промышл. освоения», Днепропетровск, 1937.
- Боженко М. П. Сиваш, запасы химсырья и вопросы использования. Сб. «Сиваш и перспективы его промышл. освоения», Днепропетровск, 1937.
- Боженко М. П. Материалы по обследованию химсырья в озерах Перекопской группы. Фонды Крымск. лабор. ГИПХ, 1932.
- Боженко М. П. Полный отчет по определению химсырья в твердой и жидкой фазах оз. Старого и Красного Перекопской группы соляных озер по состоянию на 18—19 августа. Там же, 1939.
- Будников П. П. Доломит и рапа Сиваша, как источники выделения окиси магния. Огнеупоры, № 2—3, 1945.
- Будников П. П., Алентьев А. А. Рапа, как источник сырья для приготовления магнезиального цемента и высокоогнеупорных материалов. Изв. АН СССР, отд. технич. наук, № 6, 1951.
- Будников П. П. Изучение рекристаллизации и активности окиси магния, полученной из рапы Сиваша. Сб. «Комплексное использование солян. рес. Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Булавенко А. К вопросу освоения Сиваша. «Экономика и культура Крыма», № 2, Крымиздат, 1935.
- Бунеев А. Н. К вопросу о происхождении основных типов минерализованных вод в осадочных породах. АН СССР. Новая серия, XV, № 6, 1944.
- Бурксер Е. С. Соляные озера и лиманы Украины. Изд. АН УССР, 1928.
- Бурксер Е. С., Комар Н. В., Островская Д. Э. Сиваш (Гнилое море). Тр. 1-й Всеукраинской соляной конференции. Одесса, 1933.
- Бурксер Е. С., Бурксер В. В. Аэрохимические исследования на Украине. Тр. ин-та геолог. наук. Сер. петрографии, минералогии и геохимии. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
- Бурксер Е. С., Понизовский А. М., Мелешко Е. П. Бром в соляных водоемах Крыма, Причерноморья и Приазовья. Сб. «Комплексное использование солян. ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Валяшко М. Г. Классификационные признаки соляных озер. Тр. Всес. НИИ галургии, вып. 23, Госхимиздат, Л. — М., 1952.
- Валяшко М. Г., Пельш Г. К. Метаморфизация насыщенных сульфатных растворов бикарбонатом кальция. Там же.
- Валяшко М. Г., Мандрыкина Т. В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Там же.

- Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений солей. Изд-во Московск. ун-та, 1962.
- Вант-Гофф Я. Г. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. ОНТИ, Л., 1936.
- Wattenberg H., Timmermann E. Kieler Meersforschungen. 2, № 1, 1937.
- Вериго А. А. О характере соляной массы в рапе Куяльницкого и Хаджибейского лиманов по отношению к вопросу обоснования на рапе этих лиманов содового производства. Горный ж., т. III, № 9, 1880.
- Вериго А. А. Исследование Одесских целебных лиманов и грязей. Отчеты о деятельности Одесск. бальнеолог. об-ва с 1877 по 1881 г. Одесса, 1881.
- Вериго А. А. О влиянии микроорганизмов на образование лиманной грязи. Отчеты о деятельности Одесск. бальнеологич. об-ва, вып. III (с июня 1883 по октябрь 1887 г.), Одесса, 1888.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. «Успехи химии», т. 13, вып. I, 1944.
- Виноградов А. П., Боровик-Романова Т. Ф. К геохимии стронция. ДАН СССР, т. 46, № 5, 1945.
- Владимирова К. С. Фитомикробентос Восточного Сиваша. Сб. «Биологич. обоснование развед. кефального х-ва В. Сиваша и Молочного лимана». Изд. АН УССР, Киев, 1960.
- Владимирова Н. М., Понизовский А. М. Растворимость солей в системе  $MgCl_2 - Mg(HCO_3)_2 - H_2O$ . Сб. «Вопросы комплексн. перераб. рассолов морск. типа и получ. рапных строит. матер.». Крымиздат, 1963.
- Гаркем В. М. Крымский соляной промысел. Горн. ж., т. 4, 1891.
- Гаркем В. М. Соль. Обзор горнозаводской производительности на Всероссийской выставке 1896 г. «Горное дело и металлургия на Всерос. пром. и худ. выставке». Петербург, 1897.
- Гасссхаген Х. Результаты химических исследований морских, озерных и лиманных вод и грязей Новороссийского края. Новоросс. календарь, 1850.
- Гасссхаген Х. Химическое разложение воды и грязей Чокракского соляного озера. Там же, 1891.
- Gäebel F. g. Resultate der chemischen Untersuchung des Wassers Salzsee Fusly bei Sac in der Krim. Darpater Jahrbücher für Literatur, Statistik und Kunst. Bd. 1, Heft 3, 1833.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. 3-е, Сельхозгиз, М., 1932.
- Гидрологический справочник Азовского моря. Гидрометеиздат, Л., 1962.
- Гиттерман К. Э. Термический анализ морской воды. Тр. сол. лаборатории АН СССР, вып. XV, ч. I, АН СССР, М. — Л., 1937.
- Gilpin W. C. Refractory magnesia from sea water. Refractories J. vol. II, № 2, 1953.
- Gilpin W. C., Neasman N. Magnesia from sea water. Clay Prod. J. 20, № 3, 1953.
- Гладцин И. Н. Геоморфология СССР, ч. I, М., 1939.
- Глебов С. В. Производство окиси магния из морской воды (Англия). Огнеупоры, № 12, 1952.
- Густавсон В. Исследования о составе соли, выделяющейся из Генического соляного озера в Крыму при различных плотностях раствора. ЖРФХО, VI, 1874.
- Давыдовский Ф. Отчет по обследованию Сиваша. Фонды Крымской лаборатории ГИПХ, 1928 г.
- Давыдовский Ф. Отчет об обследовании Южного Сиваша. Там же, 1931.
- Дагаева В. Наблюдения над жизнью соленого озера Круглой бухты у Севастополя. Изв. АН СССР, 1927.
- Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. Тр. особой зоолог. лаборатории и Севаст. биолог. станции. Сер. II, № 5—10, Л., АН СССР, 1926.
- Данильченко П. Т., Равич М. И. О щелочности природных рассолов морского происхождения. Тр. Крымск. научн.-иссл. ин-та, т. I, вып. 2, Симферополь, 1927.
- Данильченко П. Т. Материалы по гидрохимии соляных озер Черноморского бассейна. Донузлавское озеро. Тр. Крымск. научн.-иссл. ин-та, т. III, вып. 2, Крымиздат, 1932.
- Данильченко П. Т., Спири Н. С. О законе изменения коэффициента карбонизации в Мировом океане. Изв. АН СССР, № 10, 1933.
- Данильченко П. Т., Понизовский А. М., Глобина Н. И. Поверхностное натяжение морской воды и рапы соляных водоемов. Тр. Крымск. филнала АН СССР, т. IV, вып. I, Крымиздат, 1953.
- Данильченко П. Т., Понизовский А. М. Рефрактометрия морской воды и ее концентратов. Там же.
- Данильченко П. Т., Понизовский А. М. Гидрохимия Сиваша, Изд. АН СССР, 1954.
- Данильченко П. Т., Понизовский А. М. О комплексном использовании соляных ресурсов Сиваша и озер Перекопской группы. Сб. «Комплексное использование солян. ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- D'Ans. Die Lösungsgleichgewichte System der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Berlin, 1933.
- Дацко В. Г. Органическое вещество в водах Южных морей. Изд. АН СССР, М., 1959.
- Дзенс-Литовский А. И. Пересыпи и косы крымских соляных озер. Изв. Русск. геогр. об-ва, т. XI, 1933.
- Дзенс-Литовский А. И. Тарханкутский полуостров (географическое положение, геологическое строение и геоморфологические условия). Очерки по физич. географ. Крыма, вып. 2, ОНТИ, 1938.
- Дзенс-Литовский А. И., Фетисова Т. И. Соляные месторождения Азово-Черноморского побережья СССР. «Соляные ресурсы СССР», т. I, изд. АН СССР, М., 1945.
- Дзенс-Литовский А. И., Гладцин И. Н. Крымские соляные озера и Сиваш. Советская геология, т. 8, 1946.
- Дзенс-Литовский А. И. Геология и гидрогеологические условия Сиваша и Присивашья. Сб. «Комплексн. использование солян. ресурс. Сиваша и Перекопских озер», Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Дзенс-Литовский А. И., Морачевская О. Г. Соляные озера Азово-Черноморского побережья и степного Крыма. Тр. Укр. НИИ соляной промышл., вып. 4 (12), Госгортехиздат, М., 1962.

- Добржанская М. А. О содержании брома в морской воде. Тр. Севаст. биологич. ст., т. 6, 1948.
- Добржанская М. А. Основные черты гидрохимического режима Черного моря. Тр. Севаст. биолог. ст., т. 13, 1960.
- Долгов Г. И. Определение удельной электропроводности в практике водных исследований. Изд. Водгео, М., 1954.
- Дроздов К. С. К вопросу получения магнезиального рапного цемента. Сб. «Комплексное использование солян. ресурс. Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Дуров С. А., Коненко А. Д. О формировании солевого состава речных и прудовых вод Крыма. Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 121, 1961.
- Елисеев А. С. Перспективы производства магнезиальных соединений на Сиваше. Тр. конф. по проблеме Сиваша АН УССР, Киев, 1940.
- Ефремов Н. Н. Об определении сухого остатка в соляной рапе. Изв. ИФХА, вып. 2, 1921.
- Заморий П. К. Геология и гидрохимия Сиваша. Труды конференции по проблеме Сиваша АН УССР, Киев, 1940.
- Заморий П. К., Моляко Г. И. Геология и геоморфология Сиваша и Присивашья. Сб. «Комплексн. использ. солян. ресурс. Сиваша и Перекопских озер». АН УССР, Киев, 1958.
- Здановский А. Б. Обзор количественных зависимостей, выражающих связь между растворимостями и составом растворов. Тр. Всес. ин-та галургии, вып. 21, 1949.
- Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Р. Э. Справочник растворимости солевых систем, т. I, 1953; т. II, 1954; Госхимиздат, Л.
- Здановский А. Б. О комплексном использовании рапы Сиваша. Сб. «Работы по химии членов крымск. отдел. ВХО», Крымиздат, 1961.
- Здановский А. Б., Соловьева Е. Ф., Эзрохи Л. Л., Ляховская Е. И. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем, т. III—IV, Госхимиздат, Л., 1963.
- Zogan J. Estimation of electrical conductivity from chemical analyses of natural waters. J. geogys. Res., № 8, 1961.
- Иванов А. И. Фитопланктон Восточного Сиваша. Сб. «Биолог. обоснов. развед. кефального х-ва В. Сиваша и Молочного лимана». Изд. АН УССР, 1960.
- Ильинский В. П. О получении калиевых и магниевых солей из маточных рассолов Сакского озера после добычи поваренной соли. Отчет КЕПС, № 9, Петроград, 1917.
- Ильинский В. П. Сакское озеро и его значение. Основные особенности добычи самосадочной соли и производства соли каменной. Ж. «Прикл. хим.» т. II, вып. 1—2, 1925.
- Ильинский В. П. Соль. Сб. «Нерудные ископаемые», т. III. Изд. АН СССР, Л., 1927.
- Ильинский В. П. Щелочность соляных рассолов. Ж. хим. пром., V, № 7—8, 1928.
- Ильинский В. П., Клебанов Г. С. Работы по получению глауберовой соли бассейным способом. Тр. Сол. лаб. АН СССР, вып. I, 1932.
- Ильинский В. П. Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды. Сб. работ ГИПХ, вып. 40, Л., 1948.
- Ильинский В. П. Получение хлористых и сернокислых солей магния и калия и рассолов для производства брома. Там же.
- Ильинский В. П. Сернокислый магний из морской воды. Тр. Дальнев. фил. АН СССР. Сер. химич., вып. 2, изд. АН СССР, 1956.
- Ильинский В. П. Охлаждение морской воды и солевых растворов. Там же.
- Калитин Н. Н. Сумма тепла солнечной радиации на территории СССР. «Природа», № 2, 1945.
- Кашинский П., Мальчевская С., Славский К. Результаты исследования Сакского озера, полученные летом 1916 г., Гидрохим. матер., т. III и IV, 1916.
- Кашкаров О. Д. Новое в технике производства минеральных солей. Ж. Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 7, № 1, 1962.
- Kitano J., Hood D. Calcium carbonate cristal forms formed from sea water by inorganic processes. J. oceanogr. Soc. Japan, № 3, 1962.
- Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод (в применении к промышленному делу). Изд. ВНИРО, М.—Л., 1938.
- Койфман Л. М., Урман П. М., Шенкер М. А. Проверка на опытной установке способа получения хлористого магния методом погружного горения. Сб. «Работы по химии чл. крымск. отд. ВХО». Крымиздат, 1960.
- Колотов С. С. О составе солевой массы Черного моря. ЖРФХО, 24, 1892.
- Кондырев И. В., Юрьев В. И. Определение главных химических элементов в воде Черного моря. Сб. «Памяти Ю. М. Шокальского» АН СССР, М.—Л., 1950.
- Комаров И. Соляные озера Таврической губернии. Горн. ж., т. III, 1858.
- Кондрацкий А., Шноль А. Перекопскому бромному заводу — сивашскую сырьевую базу. Техн.-экон. бюл., Совнархоз Херсонск. эк. адм. р-на, № 10, 1958.
- Конради А. Сакский соляной промысел в Крыму. СПб, 1896.
- Коссовская А. Ф. Режим Сакского лечебного озера в послевоенные годы. Сб. «Використання природних лікувальних ресурсів України». АН УССР, Киев, 1959.
- Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Технология брома и йода. Госхимиздат, М., 1960.
- Курнаков Н. С. О химическом составе рассолов Куяльницкого и Хаджибейского лиманов. Зап. Росс. Минералог. об-ва. 35 (21), 1897.
- Курнаков Н. С. О химическом составе рассолов Генического и Перекопских озер в Крыму. Зап. С.-Петербур. минерал. об-ва, сер. 2, часть 38, вып. I, 1900.
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Магниевые озера Перекопской группы. Известия АН, № 2, 1917.
- Курнаков Н., Ильинский В. О добывании калиевых и магниевых солей из маточных рассолов Сакского озера. Изд. ИФХА, № 12, 1919.
- Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Равновесие взаимной системы хлористый натрий серномагниева соль в применении к природным рассолам. Изд. ИФХА, 1, вып. 1, 1919.
- Курнаков Н. С. Годичный цикл Перекопских соляных озер. ЖРФХО, вып. 7, 1926.
- Курнаков Н. С., Кузнецов В. Г., Дзенс-Литовский А. И. и Равич М. И. Соляные озера Крыма. АН СССР. М.—Л., 1936.
- Курнаков Н. С. О метаморфизации рассолов Крымских соляных озер. Зап. Всерос. минер. об-ва, т. 34, сер. II, 1896, Собрание избранных работ Н. С. Курнакова. ГОНТИ, 1939.

- Курнаков Н. С., Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов. Тр. I Всеукраинск. соляной конференции, Одесса, 1932 г. Избранные труды Н. С. Курнакова, изд. АН СССР, М., 1963.
- Лакоза Д. К. Отчет по теме «Изучение испаряемости на Западном Сиваше». Фонды Крымской йодо-бромной лаборатории, 1938.
- Ларионова Л. И. Гидрохимическая характеристика Большого Мойнакского озера. Сб. «Використання природних лікувальних ресурсів України». Изд. АН УССР, Киев, 1959.
- Лурье М. А. Экономические данные по производству окиси магния из рапы Крымских озер. Сб. «Комплексное использован. солян. ресурс. Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Мандель Р. А. Заводская переработка сивашских рассолов. Сб. «Рассолы Сиваша и пути их пром. использов.» ГОНТИ, М. — Л., 1940.
- Медведев М. Соляная промысел в Крыму. СПб, 1867.
- Мейер К. Сиваш и его флора. Изв. Российского гидрологического ин-та, № 15, 1925.
- Мелешко Е. П. Гидрохимия Перекопских соляных озер. Канд. диссерт., Киев, 1963.
- Моисеенко А. И., Понизовский А. М., Дворовенко В. С., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С. Получение высокопрочного строительного гипса из двудного рапного методом автоклавирования. Сб. «Вопросы комплексн. перераб. рассолов морск. типа и получ. рапных и строит. матер.». Крымиздат, 1963.
- Морачевский Ю. М. Очерки геохимии Верхне-Камских соляных отложений. Тр. Всес. научно-исслед. ин-та галургии, XVII, 1939.
- Мушкетов И. Заметки о происхождении Крымских соляных озер. Горн. журнал, т. II, 1895.
- Николаев В. И., Валяшко М. Г. Сакское озеро. «Природа», № 1, 1929.
- Николаев В. И., Косман С. К. К вопросу о борной кислоте Чокракского солевого озера. Ж. прикл. хим., IV, № 5, 1931.
- Николаев В. И. О влиянии грязевого комплекса на состав озерной рапы. Ж. прикл. хим., IV, № 5, 1931.
- Николаев А. В. Калий в природных водах и механизм диффузионного рассеяния элементов. Изв. СФХА, т. XVII, 1949.
- Никольский В. Д. Проблема орошения Северного Крыма водами Днепра. Крымиздат, 1938.
- Паллас П. С. Краткое физическое и топографическое описание Таврической области СПб, 1795.
- Пантелеймонов Б. Г. Обследование Перекопских озер с точки зрения их использования. Горн. ж., № 9, 1925.
- Пантелеймонов Б. Г. Магниево соли из Сакского озера и промышленное применение солей магния. Изд. Акц. об-ва «Мельстрой». М., 1925.
- Пантелеймонов Б. Г. О создании заводского способа получения поваренной соли из соляных озер. Горн. ж., № 1, 1928.
- Пельш А. Д. Динамика десульфатизационного процесса. Труды сол. лаб. АН СССР (ВИГ), вып. XIV, 1937.
- Первольф Ю. В. Илы и условия их образования в соляных озерах Крыма. Тр. лабор. озераведения. АН СССР, т. II, 1953.
- Першке Л. Соляные озера Северного побережья Черного моря и основания для рациональной разработки. Горн. ж., т. I, № 3, 1880, т. III, № 9, 1880, т. I, № 1, 1882.
- Перфильев Б. В. Биология лечебных грязей. Основы курортологии, т. I, 1932.
- Перфильев Б. В. К вопросу о рациональном грязевом хозяйстве. «Курортное дело» № 7—8, 1925.
- Писаржевский Л. В., Заболоцкий Т. В. К проблеме использования сырьевых ресурсов Сиваша. Сб. «Сиваш и перспективы его промышл. освоения». Днепропетровск, 1937.
- Понизовский А. М. Химический состав и физико-химические свойства морской воды и рассолов Сиваша и пути промышленного освоения водоема. Канд. диссерт. Киев, 1953.
- Понизовский А. М. К вопросу геохимии брома Азово-Черноморского бассейна. Тр. Крымск. филиала АН СССР, т. IV, вып. I (химия), Крымиздат, 1953.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П., Глобнна Н. И. Вязкость и удельная теплоемкость морской воды и природных рассолов. Там же.
- Понизовский А. М., Шойхет Б. А. Способ получения бикарбоната натрия. Авт. свидетельство СССР, № 117965, 15/V, 1957.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П. К вопросу геохимии бора соляных водоемов Крыма. «Геохимия», № 7, 1957.
- Понизовский А. М. Соляные водоемы Крыма и пути их промышленного использования. Сб. «Изучение и освоение минеральн. богатств Крыма за годы Сов. власти». Крымиздат, 1957.
- Понизовский А. М. Фазовые превращения при охлаждении рассолов Сиваша. Укр. хим. ж., XXIV, вып. 3, 1958.
- Понизовский А. М., Шаргородский С. Д., Ставров С. Н., Владимирова Н. М. Тенардіт і мірабіліт в озері Марфовка. Доп. АН УРСР, № 6, 1958.
- Понизовский А. М. Бром в соляных водоемах Крыма «3-е совещание по неорг. химии», Киев, 1959.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П. Физико-химические исследования Перекопских соляных озер. Ж. неорг. хим. т. V, вып. 6, 1960.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П., Владимирова Н. М. О гидрохимии соляных озер Керченского полуострова. Изв. Высш. учебн. завед. «Геология и разведка», № 2, 1960.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П. К вопросу геохимии брома Перекопских озер. Сб. «Работы по химии членов Крымск. отд. ВХО»; Крымиздат, 1961.
- Понизовский А., Владимирова Н., Белашенко Т. О химическом составе поверхностных вод Крыма и возможности использования их для орошения. «Виноградарство и садоводство Крыма», № 7, 1961.
- Понизовский А. М., Ставров С. Н., Арав Р. И., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С., Шойхет Б. А., Цыгоний Л. Д. Десульфатизация рапы гидроокисью и хлористым кальцием и производство гипсомagneзильной массы в полужаводских условиях. Сб. «Вопросы комплексной перераб. рассолов морск. типа и получ. рапных строит. мат.». Крымиздат, 1963.
- Понизовский А. М., Чернышев М. П. О гидрологической и гидрохимической характеристике Азовского моря и Сиваша в связи с освоением водоема. Там же.
- Понизовский А. М., Владимирова Н. М. О растворимости в системе  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах и давлениях  $\text{CO}_2$ . Там же.

- Понизовский А. М., Владимирова Н. М., Ставров С. Н., К вопросу существования кристаллического  $Mg(HCO_3)_2$ . Там же.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П., Владимирова Н. М. Гидрохимия Тарханкутских озер. Сб. «Работы по химии членов Крымск. отд. ВХО», Крымиздат, 1960.
- Попов С. П. Минералогия Крыма, Изд. АН СССР, М. — Л., 1938.
- Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. Изд. АН СССР, М., 1955.
- Потулов Н. В. Соленые озера Гаврической губернии. Тр. Комиссии по изуч. естественных производ. сил, т. IV, вып. 35, М.—Л., 1924.
- Прошкина-Лавренко А. И. Гидробиологическое районирование Сиваша на основании изучения его альгофлоры. Тр. конференц. по пробл. Сиваша. АН УССР, Изд. АН УССР, Киев, 1940.
- Равич М. И. Некоторые данные о влиянии грунта на состав рапы различных соляных озер. Тр. Крымск. н.-и. ин-та, т. I, вып. 2, Симферополь, 1927.
- Равич М. И., Шур П. Д. О водных вытяжках ила соляных озер. Тр. Крымск. н.-и. ин-та, т. II, вып. I, Симферополь, 1928.
- Равич М. И., Синани С. С. К вопросу о происхождении лечебной грязи в бассейнах, обслуживающих Мойнакскую грязелечебницу. Тр. Крымск. н.-и. ин-та т. II, вып. 2, 1929.
- Ришес Е. А. Подземные воды степного Крыма. Тр. Крымск. филиала АН УССР. т. V, вып. I, Крымиздат, 1954.
- Сагайдачный А. Ф. Обзор работ исследовательской лаборатории Управления санаториями Цусстраха в г. Евпатории. Изв. ИФХА, т. IV, вып. 2, 1930.
- Сагайдачный А. Ф. Введение в изучение иловых отложений соляных водоемов. Госхимиздат, Л., 1933.
- Сагайдачный А. Ф. Обзор работ по исследованию Мойнакского озера и лечебной грязи. Тр. соляной лаборат. АН СССР, вып. VIII, 1936.
- Сапирштейн Д. и Э. Переработка маточных рассолов на Сакском соляном промысле. Ж. прикл. хим. т. II, вып. 3—4, 1925.
- Сапирштейн Д. И., Ильинский В. Л. Промышленно-заводской способ получения мелкокристаллической поваренной соли. Редакция горн. журнала, 1926.
- Сапирштейн Д. И. Комплексное использование Перекопских озер в сочетании с Сивашом. «Экономика и культура Крыма», № 1—2, Симферополь, 1933.
- Сапирштейн Д. И., Шиманова М. М. Изотермическое испарение рапы Южного Сиваша. Фонды Крымск. лаборат. ГИПХ, 1934.
- Сапирштейн Д. И. Лабораторное изучение известковых методов очистки сульфатной хлормagneйной рапы. Там же, 1941.
- Сапирштейн Э. Опыт добычи калийных солей в Крыму. Горн. ж. ХСІХ. № 7, 1923.
- Сборник научных трудов курорта Саки, т. IV, Крымиздат, 1948.
- Синани С. С. Об адсорбционной способности лечебной грязи. Тр. Крымск. н.-и. ин-та, т. II, вып. 1, Симферополь, 1928.
- Склярук Д. И. Грязевые водоемы северо-восточной части Сиваша и их природные лечебные ресурсы. Сб. «Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Склярук Д. И. Грязевые озера и лиманы Украинской ССР и их практическое использование. Сб. «Використання природн. лікувальн. ресурсів України». Київ, АН УРСР, 1959.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А. Солевой состав воды Черного моря. ДАН СССР, 119, № 1. 1958.
- Слудский А. Ф. Древние долины реки Салгир. Изв. Крымск. отдела географ. об-ва СССР, вып. 2, Крымиздат, 1953.
- Соколов Н. А. Заметки об острове Березани и дислокации понтических отложений Сиваша и Перекопского залива. Изв. геолог. комитета XIV, № 6—7, 1894.
- Сопач Э. Д. Электропроводность как метод определения солености морских вод. Гидрометеониздат. М., 1958.
- Спиро Н. С. Комплексное использование рассолов морского типа. Тр. конференции по пробл. Сиваша, Киев, Изд. АН УССР, 1940.
- Спиро Н. С. Получение окиси магния из природных рассолов. Сб. «Рассолы Сиваша и пути их промышл. использования», ГОНТИ, Л., 1940.
- Ставров С. Н., Понизовский А. М., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С. Способ изготовления изделий на основе гидроокиси и тригидрокарбоната магния. Авт. свидетельство СССР № 157257, 4/VIII 1962.
- Ставров С. Н., Понизовский А. М., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С. Новый теплоизоляционно-конструктивный материал на основе карбоната магния. Сб. «Вопросы комплексн. перераб. рассолов морск. типа и получения рапных строит. матер.», Крымиздат, 1963.
- Ставров С. Н., Понизовский А. М., Желобаева Н. П. Получение сульфата магния методом карбонизации магнезиального гипса в водной среде. Там же.
- Ставров С. Н., Эйдинова Э. М. Переработка магнезиального гипса на хлорид магния и карбогипс. Там же.
- Ставров С. Н., Желобаева Н. П. Десульфатизация рассолов морского типа гидроокисью кальция. Там же.
- Стащук М. Ф., Супрычев В. А., Хитрая М. С. Минералогия и геохимия донных отложений Сиваша. «Наукова думка», 1964.
- Сушков И. О крымских соляных источниках. Горн. ж., т. III, 1827.
- Сходцев С. И. К вопросу о количественном определении бром-иона путем превращения его в бромистый циан. Ж. прикл. хим., т. 6, 1933.
- Тананаев И. В., Левина М. И. Новый метод определения сухого остатка в водах, рапах и других солевых растворах. Ж. прикл. хим., XVIII, № 6, 1944.
- Тарасов Н. И. К вопросу о дальнейшем комплексном изучении Сиваша. Тр. конференции по пробл. Сиваша. АН УССР, 1940.
- Троицкая О. В. Гидробиологическое исследование Мойнакского озера. Изв. ИФХА, т. IV, вып. 2, 1930.
- Турекьян К. К., Калп Д. ж. Геохимия стронция. Сб. «Геохимия редких элементов». И. Л., 1959.
- Уваров Л. И. Отчет о результатах работы Присивашской соляной экспедиции в 1946 г. Фонды Крымского геологического отделения, 1947.
- Федченко Г. Л. О самосадочной соли и соляных озерах Каспийского и Азовского бассейнов. Изв. об-ва антрополог. и этнографии, т. V, вып. 1, 1870.
- Ферсман А. Е., К геолого-минералогическому обследованию Сакского озера. Сб. «К исследованию озер юга России». Матер. для изуч. естеств. производ. сил России, вып. 28, изд. АН, Петроград, 1919.

- Филиппео В. М. Испаряемость соляных растворов сакской грязи. Изв. ИФХА, т. IV, вып. 2, 1930.
- Филиппео В. М. Испаряемость рассолов различной концентрации в условиях Мойнакского озера. Тр. соляной лаборат. АН СССР, вып. VIII, 1936.
- Филиппео В. М. Испаряемость естественных соляных рассолов на Крым-Элийской и Генической станциях за 1934 г. Фонды Крымской лаборат. ГИПХ, 1935.
- Филиппео В. М. К изучению режима Сивашского водоема. Гидрометрические и гидрохимические данные за 1935. Там же, 1936.
- Филиппео В. М., Федченко Б. Н. Упругость пара естественных соляных рассолов Старого озера. Там же, 1936.
- Филиппео В. М. К вопросу о возможности организации на базе соляных озер и водоемов Крыма регулярной добычи глауберовой соли. Там же, 1937.
- Фридман Г. Б., Нутерман Т. Л. О содержании марганца в рапе соляных озер Перекопской группы. Сб. «Работы по химии членов Крымск. отделения ВХО», Крымиздат, 1960.
- Харвей Х. Современные успехи химии и биологии моря. Гос. изд. ин. лит. М., 1948.
- Чирков С. К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Тр. Уральск. филиала АН СССР, вып. 5, Свердловск, 1935.
- Chow T., Thompson Th. Flame photometric determination of strontium in sea water. Analit. Chem. № 1, 1955.
- Шкловский А. Б., Правоторов Р. М. Отчет о гидрохимических исследованиях, проводимых в 1950 г. в р-не Среднего и Западного Сиваша Крымской области. Москва, 1951 г., фонды Перекопского химического завода, 1951 г.
- Шликарь П. М. Гидрологические особенности и расчетные параметры речного стока Крыма. Канд. диссертация, М., 1957.
- Шойхет Б. А., Сологубенко Л. Е. Обессульфачивание рассолов Сиваша для производства рапной окиси магния. Сб. «Комплексное использование солян. ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Изд. АН УССР, Киев, 1958.
- Шойхет Б. А., Сологубенко Л. Е. Получение рапной окиси магния из сивашских рассолов. Там же.
- Шойхет Б. А. Производство шестиводного плава хлористого магния методом погружного горения. Сб. трудов ГИПХ, вып. 41, Л., 1958.
- Шойхет Б. А., Карасик Э. М., Пантелеева А. И. Производство реактивной окиси магния из природных рассолов, декальцинированных сульфитным методом. Сб. трудов ГИПХ, вып. 47, Госхимиздат, Л., 1960.
- Шойхет Б. А. К вопросу комплексной переработки рассолов Сиваша. Там же.
- Шойхет Б. А., Сологубенко Л. Е., Рутковская Л. М. Получение сульфата магния карбонизацией рапного гипсомagneзиального концентрата. Украинск. хим. журн. XIX, вып. 6, 1963.
- Щукарев С. А., Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. ЖРФХО, т. 62, вып. 4, 1930.
- Щукарев С. А., Пастак С. А. Исследование рапы Сакского озера. Годичный цикл. Сб. «Саки—курорт», Крымиздат. 1935.
- Щукарев С. А., Андреев В. В. Последовательные вытяжки сакской грязи. Сб. «Физико-химия минеральн. вод и лечебн. грязи». Биомедгиз, 1937.
- Щукарев С. А., Косман О. М., Пастак С. А. К теории материковых соляных озер. Там же.
- Эверт Н. О., Тарабрина М. Д. Выделение сульфата магния из рапы Сакского озера методом искусственного охлаждения. Сб. трудов ГИПХ, вып. 47, Госхимиздат, Л., 1960.
- Яворский С. И., Шимонова М. М. Получение жженой магнезии для резиновых смесей из природных рассолов содовым методом. Сб. трудов ГИПХ, вып. 47, Госхимиздат, Л., 1960.
- Яворский С. И., Тарабрина М. Д., Шишова А. К. Получение реактивного хлористого магния из технического. Там же.
- Янатьева О. К. О полиатерме растворимости системы  $(CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + MgCO_3)_2 - H_2O$ . ДАН СССР, 112, № 6, 1957.
- Янатьева О. К. Исследование растворимости системы  $Ca, Mg \parallel CO_3, SO_4 - H_2O$  при 25° и  $P_{CO_2}$  0,0012 атм. Ж. неорг. хим., II, вып. 9, 1957.
- Янатьева О. К., Рассонская И. С. Исследование метастабильных равновесий и твердых фаз в системе  $CaCO_3 - MgCO_3 - H_2O$ . Ж. неорг. хим. VI, вып. 6, 1961.
- Яснопольский Б. В. Сульфатные месторождения СССР. Сб. «Сульфат натрия в СССР», Изд. АН СССР, М.—Л., 1946.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

От автора . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<i>Глава I. Общая характеристика соляных водоемов Крыма</i> . . . . .	9
Типы соляных водоемов . . . . .	9
Геологические условия развития соляных водоемов . . . . .	10
Химический состав рассолов . . . . .	11
<i>Глава II. Гидрологическая и климатическая характеристика Сиваша</i> . . . . .	14
Поступление воды и солей через Тонкий, или Генничский, пролив . . . . .	16
Фильтрация воды через Арабатскую стрелку . . . . .	17
Поверхностный и речной сток . . . . .	19
Грунтовые воды Присивашья и условия их дренирования в Сиваш . . . . .	19
Температура воздуха и рапы . . . . .	20
Ветровой режим степного Крыма . . . . .	21
Атмосферные осадки . . . . .	22
Влажность воздуха . . . . .	23
Солнечная радиация . . . . .	23
Испаряемость рассолов . . . . .	23
Заключение . . . . .	26
<i>Глава III. Описание Сиваша</i> . . . . .	27
Западная ветвь. Западный и Средний водоемы . . . . .	30
Южный Сиваш . . . . .	31
<i>Глава IV. Соленость рассолов Сиваша</i> . . . . .	32
Восточная ветвь (Южный Сиваш) . . . . .	33
Западная ветвь (до строительства дамб) . . . . .	35
Изменение солености рассолов Сиваша в течение года . . . . .	36
а. Восточная ветвь (Южный Сиваш) . . . . .	36
б. Шакалинское сужение (Южный пролив) . . . . .	37
в. Чонгарский пролив . . . . .	38
г. Тонкий пролив . . . . .	38
д. Западный водоем. Кугаранский пролив (до строительства дамб) . . . . .	38
е. Средний водоем (до строительства дамб) . . . . .	39
Заключение . . . . .	39
<i>Глава V. Химический состав рассолов</i> . . . . .	40
Годовой цикл Сиваша . . . . .	43
Изменение состава солевого комплекса рассолов Сиваша при испарении и охлаждении в природных условиях . . . . .	47
Щелочность рассолов Сиваша и кристаллизация углекислого кальция . . . . .	56
Значение щелочности для процессов переработки рапы Сиваша . . . . .	63
Кристаллизация гипса в Сиваше . . . . .	63

Нормализация рассолов Сиваша . . . . .	67
Метаморфизация рассолов Сиваша . . . . .	69
О количестве взвешенного органического вещества в рассолах Южного Сиваша . . . . .	72
Заключение . . . . .	74
<i>Глава VI. Физические свойства рассолов Сиваша</i> . . . . .	75
Плотность . . . . .	75
Вязкость морской воды и рассолов Сиваша . . . . .	76
Коэффициент рефракции и возможность определения солености рапы методом рефрактометрии . . . . .	78
Поверхностное натяжение морской воды и сивашских рассолов . . . . .	83
Удельная теплоемкость . . . . .	85
Давление водяного пара . . . . .	86
Удельная электропроводность . . . . .	88
Заключение . . . . .	91
<i>Глава VII. Соляные озера Перекопской группы</i> . . . . .	92
О происхождении озер . . . . .	93
Описание озер . . . . .	94
Соленость и химический состав рассолов . . . . .	96
Озера с рассолами второго класса . . . . .	96
Химический состав и годовой цикл рассолов Старого озера . . . . .	96
Химический состав и годовые циклы рассолов Красного озера . . . . .	100
Химический состав и годовые циклы рассолов Киятского, Кыркского, Айгульского и Круглого озер . . . . .	101
Озера с рассолами первого класса — Керлеутское, Пусурман и Чайка . . . . .	104
Изменение состава солевого комплекса озерных рассолов при испарении в природных условиях . . . . .	105
Щелочность рассолов . . . . .	108
Метаморфизация рассолов . . . . .	109
Подземные воды района Перекопских озер и их влияние на коэффициент метаморфизации рассолов . . . . .	109
Лучи кристаллизации солей . . . . .	114
<i>Глава VIII. Керченская группа соляных озер</i> . . . . .	115
Химический состав рассолов . . . . .	116
<i>Глава IX. Евпаторийская группа соляных озер</i> . . . . .	121
Химический состав рассолов . . . . .	124
<i>Глава X. Тарханкутская группа соляных озер</i> . . . . .	125
Химический состав рассолов . . . . .	125
<i>Глава XI. Бром в соляных водоемах Крыма</i> . . . . .	128
Бром в воде Черного моря . . . . .	128
Бром в воде Азовского моря . . . . .	128
Бром в рассолах Сиваша . . . . .	130
Бром в Перекопских соляных озерах . . . . .	133
Пути накопления брома в рассолах Перекопских соляных озер . . . . .	136
Бром в Керченских, Тарханкутских и Евпаторийских озерах . . . . .	139
Заключение . . . . .	141
<i>Глава XII. Калий и стронций в рассолах крымских соляных водоемов</i> . . . . .	142
Калий в Сиваше . . . . .	142
Калий в Перекопских озерах . . . . .	142
О возможности получения калийных солей на Сиваше . . . . .	144
Стронций в рассолах крымских соляных водоемов . . . . .	144
<i>Глава XIII. Комплексная переработка рассолов</i> . . . . .	147
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	150

*Абрам Михайлович Понизовский*

**СОЛЯНЫЕ РЕСУРСЫ КРЫМА**

Редактор Ю. Черницын. Художник И. Литвинов.  
Художественный редактор Р. Голяховский  
Технический редактор А. Фисенко. Корректор В. Ларисс.

---

дано в набор 17.IV.1965 г. Подписано к печати 25.IX.1965 г. БЯ 00599. Бумага 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Объем: 10,25 физ. п. л., 9,53 усл. п. л., 9,49 уч.-изд. л. Тираж 1500 экз.  
Заказ № 5005. Цена 45 коп.  
Т. П. — 1965 — поз. 325.

---

Издательство «Крым», Симферополь, Горького, 5.

Областная типография Крымского областного управления по печати,  
Симферополь, проспект им. Кирова, 32/1.