

Академик Н. С. КУРНАКОВ, Г. Б. БОКИЙ, И. Н. ЛЕПЕШКОВ

КАИНИТ И ПОЛИГАЛИТ В СОЛЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СОВЕТСКОГО СОЮЗА

Институт общей и неорганической химии Академии Наук СССР в течение ряда лет ведет под руководством акад. Н. С. Курнакова научно-исследовательскую работу по изучению калиеносности Прикаспийской низменности.

Физико-химическими экспедициями, проведенными Институтом в 1933—1935—1936 гг., собран большой материал по характеристике калийных месторождений Западного Казахстана и Саратовского края.

Наибольший научный и промышленный интерес представляют калийные отложения в Озинском районе (1,2) (Саратовский край) и в Темирском районе (3) (Актюбинская область). В районе Индерского озера (Западноказахстанская область), где кроме калийных отложений обнаружены также и бораты, отложения калийных солей имеются и в районе Сагиза (Западный Казахстан) в 120 км на юго-восток от г. Гурьева.

При химических и кристаллооптических исследованиях кернов солей, взятых с различных глубин из вышеуказанных соляных месторождений, обнаружены новые минералы, которые до сих пор не были встречены в соляных отложениях Советского Союза. Так например, в кернах солей, взятых из калийных отложений Озинок с глубины 587 и 590 м, был в 1935 г. обнаружен нами каинит.

Каинит представляет собой гидрат двойной соли сернокислого магния и хлористого калия ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$); встречается в соляных залежах в Стассфурте, где вместе с другими калиевыми солями образует каинитовый ярус. Известны месторождения каинита в Галиции, в Ветерсгельне (возле Магдебурга).

Цвет минерала серый, желтый, красный. Твердость 2. Удельный вес 2.1. Впервые каинит был описан С. Zincken (9) из стассфуртского месторождения. Он назвал новый минерал каинитом (*καίνις* по-гречески—новый). Почти одновременно этот минерал был описан так же Huyszen'ом (10). В 1865 г. Philipp проделал полный анализ его. В 1868 г. Frank проанализировал кристаллы каинита, которые кристаллографически исследовал Р. Groth (11) в 1869 г.

Кристаллографические константы, данные Гротом, приводятся до сих пор в большинстве курсов по минералогии в качестве характеристики

каинита (фиг. 1). Грот нашел, что каинит принадлежит к призматическому виду симметрии моноклинной сингонии.

$$a : b : c = 1.2186 : 1 : 0.5863; \beta = 94^\circ 55'.$$

На кристаллах каинита наблюдались следующие формы:

$$\begin{aligned} & a \{100\}, b \{010\}, c \{001\}, p \{110\}, s \{210\}, l \{310\}, \pi \{980\}, \\ & l_2 \{510\}, l_3 \{340\}, l_4 \{230\}, l_5 \{130\}, t \{101\}, r \{201\}, n \{410\}, \\ & d \{021\}, c \{201\}, o \{111\}, w \{111\}, \xi \{131\}, e \{334\}, x \{131\}. \\ & \theta \{221\}, w \{311\}, \varphi \{311\}, \zeta \{223\}, \quad \{4.18.7\} ? \end{aligned}$$

Оптические константы для каинита, приведенные в справочнике Е. S. Losen и Н. Berman (12), следующие:

$$N_g = 1.516; N_m = 1.505; N_p = 1.494; 2\nu = -85^\circ.$$

Показатели преломления по данным различных авторов отличаются на 0.003—0.004 от приведенных.

Цвет каинита, обнаруженного в соляном месторождении Озинки, бледнорозовый.

Соляные отложения в Озинках представляются в виде соляных куполов, которых в Прикаспийской низменности изучено больше 300. При бурении скважин № 1, 2 и 2 (а) здесь была вскрыта толща химических осадков древнего пермского моря, представленная гипсами, ангидридами, каменной солью и калийно-магниевыми солями типа сильвинита, карналлита и каинита. В виду недостаточного количества взятых кернов с различных глубин не удалось точно проследить толщу отложений каинита. По сохранившимся кернам удалось установить наличие каинита на глубине 587 и 590 м.

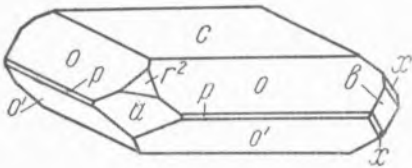
Приводим данные химического анализа зерна соли с глубины 590 м.

Таблица 1

Соли	Колич. солей в весовых процентах
CaSO ₄	2.46
MgSO ₄	39.49
NaCl	10.26
KCl	21.06
MgCl ₂	8.29
Сух. ост.	81.07

При пересчете на двойные соли получим:

$$\begin{aligned} \text{Каинита (KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O)} &= 48.87\%, \\ \text{Карналлита (KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O)} &= 24.07\%, \\ \text{NaCl} &= 10.26\%, \\ \text{CaSO}_4 &= 2.46\%. \end{aligned}$$



Фиг. 1.

Оптические константы найденного каинита:

$$\begin{aligned} N_g &= 1.519, \\ N_m &= 1.504, \\ N_p &= 1.492, \\ 2\sigma &= -85^\circ \end{aligned}$$

Наличие всех остальных минералов, установленных химическими анализами, подтверждается кристаллооптическими исследованиями.

Следует отметить, что исследованные керны солей, взятые с глубины 501—506 м, содержат главным образом хлористый натрий (91.02%).

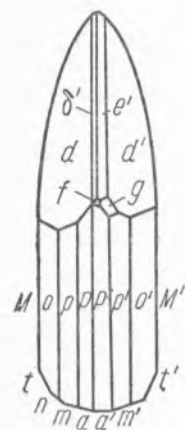
На глубине 621—659 м имеются отложения сильвинита с содержанием хлористого калия до 22%. По всей вероятности каинит в соляном месторождении Озенок является вторичным образованием.

При испарении калийных рассолов (оз. Индер) ⁽⁴⁾ после выделения хлористого натрия выделяется хлористый калий, затем карналлит, сернокислый магний (шестиводный) и наконец хлористый магний.

Акад. Н. С. Курнаков и В. И. Николаев ⁽⁵⁾ получили каинит из рассолов Сакского озера как вторичный продукт, образовавшийся в результате перекристаллизации карналлита и сернокислого магния.

Нахождение отложений каинита в соляном месторождении Озинского района имеет как научный, так и большой промышленный интерес, так как в результате переработок можно получить сернокислый калий, который, как известно, является лучшим удобрением для многих сельскохозяйственных культур (табак, виноград, картофель, сахарная свекла и др.).

В соляных отложениях Актюбинской области (соляной купол Аще-булак), а также в Индерском соляном куполе (Западноказахстанской области) был обнаружен полигалит. Полигалит представляет собой водный сульфат калия, магния и кальция $[K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$.



Фиг. 2.

Встречается в соляных месторождениях в Германии, Альпах, Галиции. В Стассфурте имеется полигалитовый ярус, где слои полигалита чередуются с галитом. Цвет минерала красный, белый, желтоватый, сероватый. Твердость 3—3.5. Удельный вес 2.72—2.78.

Впервые полигалит был описан Stromeuer'ом ⁽¹³⁾ из месторождения Ischl.

Кристаллы полигалита из Стассфуртского месторождения были изучены R. Gorgey ⁽¹⁴⁾ (фиг. 2).

В результате измерения на двукружном гониометре им получены следующие константы для полигалита:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0.9314 : 1 : 0.8562; \\ \alpha &= 92^\circ 29'; \beta = 123^\circ 04'; \gamma = 88^\circ 21'. \end{aligned}$$

Он наблюдал следующие формулы:

$$\begin{aligned} &a\{100\}, M\{010\}, p\{001\} \\ &p\{210\}, \lambda\{610\}, m\{270\}, e\{670\}, n\{230\}, i\{250\} \\ &p\{011\}, \rho\{021\}, x\{101\}, h\{221\}, r\{211\}, \delta\{232\} \\ &\varepsilon\{212\}, e\{212\}, d\{232\}, f\{214\}, g\{234\} \end{aligned}$$

По первому пинакоиду имеется спайность среднего качества. Кристаллы относятся к пинакоидальному виду симметрии триклинной сингонии.

Им же измерены и оптические константы этого минерала ⁽¹⁵⁾.

В натровом свете $N_g = 1.367$; $N_m = 1.562$; $N_p = 1.548$; $2\sigma = -70^\circ$ (сильно колеблется).

Кристаллооптические и кристаллографические константы, полученные Gorgeu, были подтверждены позднейшими исследователями и в настоящее время приводятся в качестве характеристики полигалита во всех курсах минералогии.

Систематически просматривая под микроскопом образцы кернов солей соляного месторождения Аще-булак и замеряя показатели преломления встречающихся кристаллов, мы обратили внимание, с одной стороны, на однородность вещества, в то время как на основании химического анализа можно было думать, что мы имеем смесь сернокислых солей калия, магния и кальция, причем характерным также являлось малое содержание кристаллизационной воды, с другой стороны, на то, что измеренные главные показатели преломления не подходили ни к одному из минералов, до сих пор известных в соляных месторождениях СССР. Позднее было найдено, что измеренные оптические константы точно подходят к константам полигалита*.

В соляном месторождении Аще-булак полигалит обнаружен в двух зонах: на глубине 354—358 м и на глубине 500.5—536.3 м.

Приводим (в табл. 2) данные химических анализов кернов солей с указанных выше глубин из скважины № 1 в Аще-булаке, где содержание полигалита в кернах солей доходит до 27%.

Таблица 2

Глубина в метрах	Количество солей в весовых процентах						Нераств. остат. в H ₂ O
	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	MgSO ₄	KCl	Na ₂ SO ₄	NaCl	K ₂ SO ₄	
354—358	21.80	12.97	15.64	13.06	2.26	—	31.25
525.1—536.3	27.37	21.91	14.19	—	2.98	0.71	30.53

Данные кристаллооптических исследований полигалита из соляного купола Аще-булака даны в табл. 3.

Таблица 3

Глубина в метрах	Оптические константы			
	N_g	N_m	N_p	2σ
354—358	1.566	1.560	1.548	-66°
525.1—536.3	1.556	1.559	1.547	-70°

* В литературе имеется два указания на наличие полигалита в СССР: 1) в Соликамском районе ⁽⁶⁾ и 2) в б. Волынской губернии ⁽⁷⁾; но впоследствии эти указания экспериментальными данными не подтвердились, и надо сказать, что лишь в пермских соляных отложениях Урало-Эмбенского района мы впервые в СССР находим этот минерал.

Цвет полигалита красный.

В кернах он находится в парагенезе с ангидридом, поваренной солью и сильвинитом.

При бурении скважины № 1 в Аще-булаке соляные отложения встречены на глубине от 80 до 600 м. На глубине от 80 до 213 м залегает поваренная соль с содержанием хлористого калия до 3%. На глубине от 215 до 354 м имеются отложения сильвинита, карналлита (содержание карналлита до 30%) и хлористого калия (до 25%). Глубже, как уже говорилось выше, мы наблюдаем две зоны полигалита: на глубине 354—358 и 500.5—536.5 м. В промежутке между этими зонами имеются отложения каменной соли с небольшим содержанием хлористого калия.

Полигалит был обнаружен так же и в кернах солей, взятых при бурении скважин в Индерском соляном куполе (8); бурение произведено Центральным научно-исследовательским геолого-разведочным институтом.

При исследовании намп кернов солей с глубин от 62 до 126 м в некоторых из них, например с глубины 96—99.2, 122—123 м, наряду с каменной солью, хлористым калием и ангидридом обнаружено до 22% полигалита.

В табл. 4 приводим химические анализы кернов солей Индерского соляного купола из скважины № 17 с глубины 96—99.2 м и 122—123 м.

Таблица 4

Глубина в метрах	Количество солей в весовых процентах									
	CaSO ₄	CaCl ₂	MgSO ₄	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	NaCl	KCl	K ₂ MgCa ₂ -(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	Нераст. остаток в H ₂ O	Сухой остаток
96—99.2	—	—	—	—	—	61.27	15.14	21.37	1.66	98.26
122—123	—	1.71	—	0.87	—	27.67	1.87	21.16	45.14	99.67

Данные кристаллооптических исследований полигалита с глубин 96—99.2 и 122—123 м даны в табл. 5.

Таблица 5

Глубина в метрах	Оптические константы		
	N _g	N _m	N _p
96—99.2	1.564	1.560	1.547
122—123	1.568	1.560	1.549

Угол оптических осей не мог быть измерен из-за мелкокристаллическости материала.

Полигалит в данном месторождении аналогично полигалиту, обнаруженному в Аще-булаке, красного цвета. Не будем подробно останавливаться на характеристике вышеуказанных соляных месторождений, так как об этом достаточно подробно описано в соответствующей литературе, приведенной в конце статьи.

Следует отметить, что соляные отложения Прикаспийской низменности и Общего Сырта образовались в результате усыхания древнего пермского моря.

По всей вероятности соли типа полигалита будут обнаружены и в других соляных отложениях Прикаспийской низменности.

Нахождение отложений полигалита и каинита в соляных месторождениях Советского Союза имеет не только научный, но и промышленный интерес.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
11 IV 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, И. Н. Лепешков, Сорена, № 7 (1936). ² Н. С. Курнаков, Н. И. Буялов, И. Н. Лепешков, Журн. «Калий», № 9 (1936).
³ Н. И. Буялов, И. Н. Лепешков, Д. И. Рябчиков, Журн. «Калий», № 1 (1937). ⁴ Н. С. Курнаков, И. Н. Лепешков, Сб. «Бор и калий в западном Казахстане» (1935). ⁵ Н. С. Курнаков, В. И. Николаев, Сб. I Всеукраинской конферен. (1931). ⁶ Н. И. Сургунов, Рудный вестник, III, № 1—4, 12—22 (1918). ⁷ Ю. М. Абрамович, Тр. Волынск. геол. партии, 57, Житомир (1925). ⁸ Н. И. Буялов, И. Н. Лепешков, Д. И. Рябчиков, Экспед. сборник СОПС, АН СССР (1937). ⁹ C. Zincken, N. Jahrbüch. f. Miner., 310 (1865). ¹⁰ Huysen, Berggeist, 10, № 15, 67, 68 (1865). ¹¹ P. Groth, Pogg. Ann., 197 (1869). ¹² E. S. Lorsche, H. Berman, The Microscopic Determination Nonopaque Minerals, sec. ed. (1934). ¹³ Stromeyer, Schwi eg, J. f. Chem. u. Phys., 29, 389. ¹⁴ R. Gorgey, Tscherm. Miner. u. Petrogr., 33, 48—102 (1914). ¹⁵ Ibidem, 29, 209 (1910).