

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

**KEEMIA
GEOLOOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ**

**18|3
1969**

Ep. 5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

KEEMIA
GEOLOOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ

Ep. 5.66

18|3

1969

KIRJASTUS „PERIOODIKA“ TALLINN
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ПЕРИОДИКА“ ТАЛЛИН

Toimetuse kolleegium:

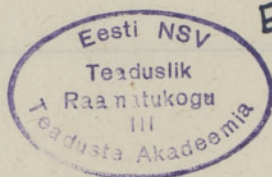
keemiadoktor O. Eisen, tehnikateaduse doktor M. Gubergriits, geoloogia-mineraloogiakandidaat D. Kaljo, ENSV TA korrespondentliige O. Kirret (esimees), geoloogia-mineraloogiadoktor R. Männil, ENSV TA akadeemik K. Orviku (aseesimees), ENSV TA korrespondentliikmed H. Raudsepp ja I. Sibul, geoloogia-mineraloogiakandidaat H. Viiding.

Toimetuse aadress: Tallinn, Sakala 3.
Tel. 450-00 ja 450-06.

Редакционная коллегия:

кандидат геолого-минералогических наук Х. Вийдинг, доктор технических наук М. Губергриц, кандидат геолого-минералогических наук Д. Кальо, член-корреспондент АН ЭССР О. Киррет (председатель), доктор геолого-минералогических наук Р. Мянниль, академик АН ЭССР К. Орвику (зам. председателя), члены-корреспонденты АН ЭССР Х. Раудсепп и И. Сибуль, доктор химических наук О. Эйзен.

Адрес редакции: Таллин, ул. Сакала, 3.
Тел. 450-00 и 450-06.



Ajakiri ilmub kord kvartalis

Журнал выходит один раз в квартал

O. KIRRET, E. KÜLLIK

ANALYSE DER POLYURETHAN-ELASTOMERFASERN MITTELS DER PYROLYSE-GASCHROMATOGRAPHIE

Unter den neuen Errungenschaften auf dem Gebiet der synthetischen Fasern ist die Polyurethan-Elastomerfaser hervorzuheben, welche die Elastizität des Kautschuks besitzt.

Die Polyurethan-Elastomere sind Block-Copolymere. Im Netz ihrer Makromolekeln finden sich weiche Segmente — amorphe Kettenabschnitte niedriger Polymerisationsstufe — an kurze harte Kristallsegmente gebunden.

Sie werden aus leichtschmelzenden Makrodiolen synthetisiert, die sich durch eine monofunktionelle Additionsreaktion mit aromatischen Diisozyanaten in Makrodiisozyanate verwandeln. Im weiteren Gang der Reaktion entstehen aus den Makrodiisozyanaten durch blockweise Kettenverlängerung — mit niedrigmolekularen Diolen oder Diaminen behandelt — die Copolymere. Von den Makrodiolen werden Polyäther und Polyester mit Molekelmassen 1000 bis 4000 [1] benutzt.

Die Pyrolyse-Gaschromatographie hat bei der Lösung der verschiedensten Probleme Anwendung gefunden [2], von denen die Analyse der polymeren Stoffe eine der Richtungen bildet. In einer Reihe von Fällen ist die Pyrolyse-Gaschromatographie für die Identifizierung der Polymere verwendet worden. So hat z. B. Cox 39 verschiedene polymere Stoffe pyrolysiert, die entweder fest, gummiähnlich oder von viskoser Konsistenz waren [3]. Desgleichen hat Voigt mit Identifizierungszwecken natürliche und synthetische Elastomere sowie einige Polymere pyrolysiert [4, 5]. Näher sind die mit der Analyse von Polymeren und mit der Pyrolyse-Gaschromatographie verbundenen Fragen von Zulaica und Guiochon [6-8] untersucht worden. Arbeiten von Küllik und Kirret [9-12] behandeln ausführlicher die Möglichkeiten der Analyse natürlicher und chemischer Faserstoffe, wobei die verwendete Apparatur, die Analysebedingungen und -ergebnisse in Arbeit [11] zu finden sind. Die Methode ermöglicht es, durch Vergleich der Chromatogramme der Pyrolyseprodukte mit den Etalonchromatogrammen und den relativen Retentionszeiten der Peaks die Faserart zu bestimmen. Waren die Fasern strukturell wenig untersucht wie z. B. Polyamid 6, Polyamid 6.6, Polyamide 7 und 11, so gab ihre Bestimmung auf Grund der Retentionszeiten der Peaks der Pyrolyseprodukte unbefriedigende Resultate, da die Chromatogramme überaus ähnlich aussahen. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn bei der Identifizierung der Polyamide das Verhältnis des in einer Kieselgelsäule abgesonderten Methans und Kohlenstoffoxids gebraucht wurde [11]. Auch Haase und Rau [13] haben die Möglichkeiten der pyrolytisch-gaschromatographischen Analyse der Faserstoffe betrachtet.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, solche Möglichkeiten für gleichartige, doch von verschiedenen Firmen hergestellte Fasern zu erforschen.

Vom Standpunkt des hierdurch aufgestellten Problems sind die Polyurethan-Elastomere (Tab. 1) von hohem Interesse.

Alle untersuchten Fasern waren weißfarbig und äußerlich betrachtet unterschiedslos. Bei der stereomikroskopischen Betrachtung konnten nur

Tabelle 1

Verzeichnis der pyrolysierten Polyurethan-Elastomere

Ordnungsnummer	Benennung des Faserstoffes	
1.	Spanzelle Elastomer	140 den
2.	Glanzstoffe Elastomer	Td 280
3.	Dorlastan Bayer Elastomer	140 den
4.	Chemstrand Elastomer	140 den
5.	«Lycra» Elastomer	140 den
6.	Fabelta Fil. Elastomer	420 den
		48 TEX
7.	Fr. elastomère	140 den

minimale Unterschiede im Längsschnitt bemerkt werden, die mit der Technologie der Herstellung verbunden sind und nicht als charakteristische Differenzen gelten können.

Tabelle 2 bringt die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse der Pyrolyseprodukte.

Tabelle 2

Arbeitsbedingungen der verwendeten Säulen

Arbeitsbedingungen	Charakter des Füllmaterials		
	Kieselgel (SG)	2,4-Dimethylsulpholan (DMS)	Polyethylenglykol 1500 (PEG 1500)
Verwendete Säulen	Kupfer	Rostfreies Stahlrohr	Rostfreies Stahlrohr
Säulenlänge und innerer Säulendurchmesser, cm	400 × 0,39	600 × 0,39	350 × 0,3
Füllmaterial	Kieselgel	Chromosorb P 60/80 mesh	Chromosorb P 60/80 mesh
Verhältnis der festen und der stationären Phase	—	80/20	80/20
Säulentemperatur °C	55	42	100
Geschwindigkeit des Trägergases He, L/h	3,8	3,8	3,8

Die Fasern wurden vorher mit Äthylalkohol und Äther gereinigt. Die Polyurethan-Elastomere wurden bei der Temperatur von 500°C pyrolysiert. Diese Temperatur erwies sich bei vorangegangenen Forschungsarbeiten als die vom Standpunkt der qualitativen Analyse effektivste, da verzeichnet wurde, daß die bei 500°–600°C pyrolysierte Faser am meisten charakteristische Pyrolyseprodukte gibt [10, 11]. Die analysierte Fasermenge war 2–2,5 mg, die Dauer der Pyrolyse 10–12 sek. Für die Analyse der Pyrolyseprodukte wurde der Gaschromatograph YX-1 benutzt. Ein früher konstruiertes zusätzliches Pyrolysegerät erlaubte, die Zeit und Temperatur konstant und reproduzierbar zu halten [11].

Die Pyrolyseprodukte der Fasern wurden mit drei verschiedenen Säulen analysiert, die folgendes absonderten: 1) die leichteren gasförmigen Produkte (CO, CO₂, CH₄ usw.), 2) die leichteren Kohlenwasserstoffe und 3) die leichteren Kohlenwasserstoffe mitsamt den ersten Gliedern der Alkohol- und Aldehydreihen.

Bei der Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Pyrolyseprodukte, in denen die Zahl der Kohlenstoffatome nicht größer ist als C₅, erwies

sich die Dimethylsulpholansäule (DMS) mit stationärer Phase als die beste [14]. Mit den anderen stationären Phasen verglichen, wie z. B. Apiezone, Silikonöle, Tweens, Squalan, β , β' -Oxidipropionitril und verschiedenen Polyethylenglykolen erwies sich Polyethylenglykol 1500 (PEG 1500) bei der Lösung der vorliegenden Frage als das effektivste.

Die mit der Kieselgelsäule von den Pyrolyseprodukten abgesonderten leichteren gasförmigen Komponenten sind ihrem Chromatogramm nach bei allen Polyurethan-Elastomeren qualitativ ähnlich: überall sehen wir Peaks von CO, CH₄, CO₂ und C₂H₆. Merkbare Unterschiede kommen aber im quantitativen Verhältnis der identifizierten Komponenten zum Vorschein. Auf Abb. 1 findet sich ein typisches mit der Kieselgelsäule erhaltenes Chromatogramm eines Polyurethan-Elastomers. Aus den Angaben der Tabelle 3 ersieht man, daß die behandelten Polyurethan-Elastomere bei der Pyrolyse in einer unterschiedlichen Art und Weise zerfallen.

Der größte Unterschied im CO-Gehalt der Pyrolyseprodukte ist bei Lycra und Fr. elastomère zu verzeichnen: in den Pyrolyseprodukten von Lycra gibt es Kohlenstoffdioxid 4,36mal mehr als in denen von Fr. elastomère. Die übrigen pyrolysierten Fasern zeigen an CO-Gehalt Zwischenwerte. Bedeutend höher ist dieser Gehalt noch bei Glanzstoffe und Fabelta. Mit der Zunahme des CO-Gehalts wächst entsprechend auch der Gehalt an CH₄ und C₂H₆. Dorlastan weist im Gehalt an C₂H₆ und Spanzelle im Gehalt an CH₄ einige Abweichungen auf. Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid dagegen nimmt in der Reihe Fr. elastomère — Lycra $\sim$ 1,9mal ab. Der Gehalt an Kohlenstoffdioxid fällt gleichzeitig von 85 auf 43,5%. Auch verringert sich der summarische Gehalt an sauerstoffhaltigen leichteren gasförmigen Produkten (CO + CO₂). Im allgemeinen können die auf der Grundlage ihrer Pyrolyseprodukte betrachteten Elastomere in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- 1) Glanzstoffe, Fabelta und Lycra
- 2) Fr. elastomère, Spanzelle, Chemstrand und Dorlastan.

Tabelle 3

Resultate der pyrolytisch-gaschromatographischen Analyse und der Elementaranalyse von Polyurethan-Elastomeren

Faser	Flächeninhalt d. Peaks (%)					% der Elementaranalyse			
	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	CO + CO ₂	C	H	N	O
Fr. elastomère	5,0	8,3	1,5	85,2	90,2	54,28	8,89	3,45	33,38
Spanzelle	7,2	10,4	1,8	80,6	87,8	56,99	7,52	3,20	32,29
Chemstrand	8,6	9,4	1,9	80,0	88,6	54,13	8,82	4,22	32,83
Dorlastan	9,1	11,3	2,8	76,7	85,8	59,71	8,50	4,62	27,15
Glanzstoffe	14,0	12,6	2,5	71,0	85,0	55,05	8,51	4,05	32,39
Fabelta	19,9	18,3	3,3	58,5	78,4	59,36	9,36	3,00	28,28
Lycra	21,8	25,3	9,5	43,5	65,3	62,69	10,66	3,52	23,13
Polyurethan*						55,80	8,58	10,84	24,78

* Berechnet mit der Formel — [CO—NH—(CH₂)₆—NH—CO—O—(CH₂)₄—O] —

Die in Tabelle 3 zutage tretenden Unterschiede in den leichteren gasförmigen Pyrolyseprodukten sind mit deren strukturellen Eigentümlichkeiten verbunden. Da die näheren Angaben über ihre Struktur fehlen, fällt es schwer, die Unterschiede in der thermischen Zersetzung mit strukturellen Unterschieden zu verbinden. Laut Literaturangaben ist über Dorlastan und Lycra bekannt, daß das erstere ein Polyesterurethan-Elastomer,

das zweite dagegen ein Polyätherurethan-Elastomer ist [1]. Die entsprechenden Unterschiede kommen auch in ihrem thermischen Zerfall zur Geltung; so sind z. B. die CO-Gehalte entsprechend 9,1 und 21,8%. Über die übrigen Elastomere fehlen die Angaben.

In denselben Fasern wurde durch Elementaranalyse der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Bei der Bestimmung des Stickstoffes wurde die Methode von Dumas angewandt, der Sauerstoff dagegen wurde aus der Differenz berechnet. Der Gehalt an C und H wich im allgemeinen von der auf Grund der klassischen Polyurethanformel errechneten Elementarzusammensetzung verhältnismäßig wenig ab. Der Stickstoffgehalt aber war im Vergleich zum errechneten bedeutend kleiner. Der Stickstoffgehalt wurde auch mit Hilfe der Bestimmungsmethode von Kjeldahl geprüft. Die Resultate waren nach Kjeldahl etwas kleiner als nach Dumas. Auf Grund der Analyseangaben kann vermutet werden, daß der Stickstoffgehalt in den Molekeln der Polyurethan-Elastomere niedriger und der Sauerstoffgehalt höher ist als der errechnete (s. Tab. 3), was auch den höheren Anteil der leichteren gasförmigen Sauerstoffverbindungen (CO und CO₂) an den Pyrolyseprodukten bedingt.

Die Unterschiede in den leichteren gasförmigen Produkten (CO, CO₂, CH₄, C₂H₆) der thermischen Zersetzung der Polyurethan-Elastomere können in einem gewissen Umfang zu deren gegenseitiger Identifizierung benutzt werden. Erschwert wäre bloß die Identifizierung von Spanzelle, Chemstrand und Dorlastan, da ihre CO-Gehalte innerhalb relativ enger Grenzen variieren.

Die Chromatogramme der mit einer DMS erhaltenen Pyrolyseprodukte von Polyurethan-Elastomeren finden sich auf Abb. 2. An Hand der Chromatogramme wurden die größeren Peaks durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der Etalonstoffe identifiziert. Tabelle 4 enthält das Verzeichnis der identifizierten Peaks.

Gehalt an leichteren Kohlenwasserstoffen in den Pyrolyseprodukten

Tabelle 4

	CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆	Äthen	Propan	Propen + Isobutan	n-Butan	2,2-Dimethyl- propan + Acetylen	Buten-1 + Isobuten	trans-Buten-(2)	cis-Buten-(2)	n-Pentan	2,2-Dimethylbutan	Penten-1	2-Methylbuten-(1)	cis-Penten-(2)
Nummer des Peaks	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fr. elastomère	+	+	+	+	0	+	+	+	0	+	+	0		0
Spanzelle	+	+	+	+	0	+	+	+	0	0	+			0
Chemstrand	+	+	+	+	0	+	+	0	0	0	+			0
Dorlastan	+	+	+	+	0	0	+	0	0	0	+	+	0	0
Glanzstoffe	+	+	+	+	0	+	+	0	0	0	+			0
Fabelta	+	+	+	+	0	0	+	0	0	0	+	0	+	0
Lycra	+	+	+	+	+	0	+	+	0	+	+	0		

0 — Gehalt im Vergleich zu den anderen Komponenten gering.

Der erste Peak der Chromatogramme enthält mit der Kieselgelsäule abgesonderte Komponenten (Abb. 1, Tab. 3). Von den mit der DMS-Säule abgesonderten Komponenten bilden Äthen, Propan, Propen + Isobuten, n-Butan und in einigen Fällen Buten-1 + Isobuten die größten Peaks.

Die genannten Stoffe sind für alle betrachteten Polyurethan-Elastomere charakteristisch. Der Anteil der anderen in Tabelle 4 aufgezählten Komponenten ist relativ geringer, falls wir von einigen Ausnahmen absehen, wie z. B. Lycra, bei deren thermischen Zersetzung im Vergleich zu den anderen Faserstoffen mehr *n*-Butan entsteht (Peak 5). Stickstoffhaltige Verbindungen wurden in den Chromatogrammen nicht identifiziert. Die DMS-Säule gibt im Vergleich zur SG-Säule (Kieselgelsäule) charakteristischere Resultate, da die Etalonchromatogramme es

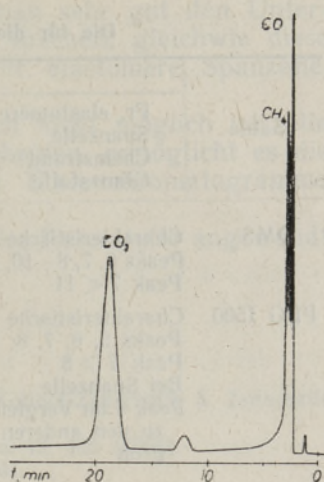


Abb. 1. Chromatogramme der Pyrolyseprodukte der Polyurethan-Elastomere, abgesondert mit der Kieselgelsäule.

ermöglichen, unter den betrachteten Elastomeren drei Elastomere direkt zu bestimmen. Die übrigen vier haben ähnliche Chromatogramme (Abb. 2, Tab. 5) und bedürfen einer detaillierteren chromatographischen Analyse.

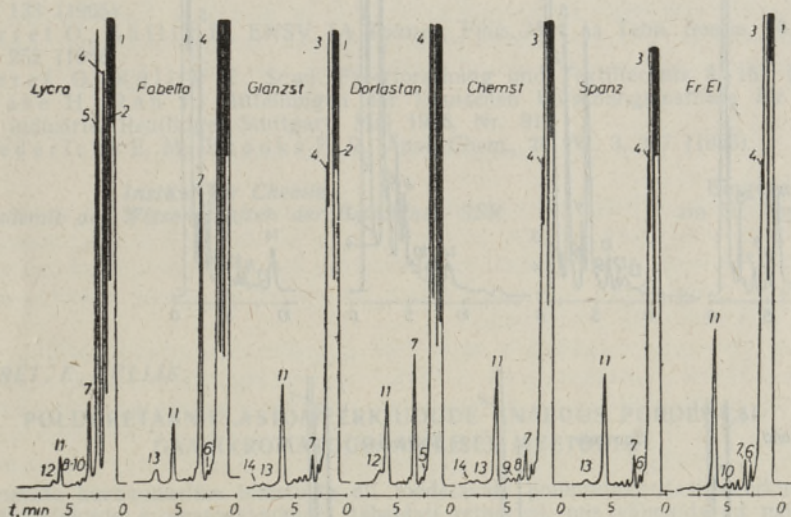


Abb. 2. Chromatogramme der Pyrolyseprodukte der Polyurethan-Elastomere, abgesondert mit der DMS-Säule.

Die Chromatogramme der mit der PEG 1500-Säule erhaltenen Pyrolyseprodukte finden sich auf Abb. 3. Die Pyrolyseprodukte wurden nicht identifiziert, da die Chromatogramme bloß zur Bestimmung der Polyurethan-Elastomere benötigt wurden. Mit der PEG 1500-Säule wurden mehr als 20 verschiedene Komponenten abgesondert, wovon die Chromatogramme den charakteristischsten Teil widerspiegeln. Bei der pyrolytisch-gaschromatographischen Analyse der Polyurethan-Elastomere zeitigte die PEG 1500-Säule die besten Ergebnisse (Abb. 3, Tab. 5); allerdings war es auch hier nicht möglich, die vier strukturähnlichen Elastomere von-

Tabelle 5

Die für die Polyurethane charakteristischen Peaks

Säule	Faser			
	Fr. elastomère Spanzelle Chemstrand Glanzstoffe	Dorlastan	Fabelta	Lycra
DMS	Charakteristische Peaks 6, 7, 8—10, 11 Peak 7 < 11	Charakteristischer Peak 12 Peak 7 > 11	Peak 7 $\gg$ 11	Peaks 4 und 5 groß, Peak 11 klein
PEG 1500	Charakteristische Peaks 5, 6, 7, 8, 14 Peak 7 > 8 Bei Spanzelle Peak 6 im Vergleich zu den anderen groß	Charakteristische Peaks 7, 8, 10, 11 Peak 7 < 8	Peak 5 $\approx$ 8 und 7 < 8	Peak 8 sehr klein, Peak 10 groß

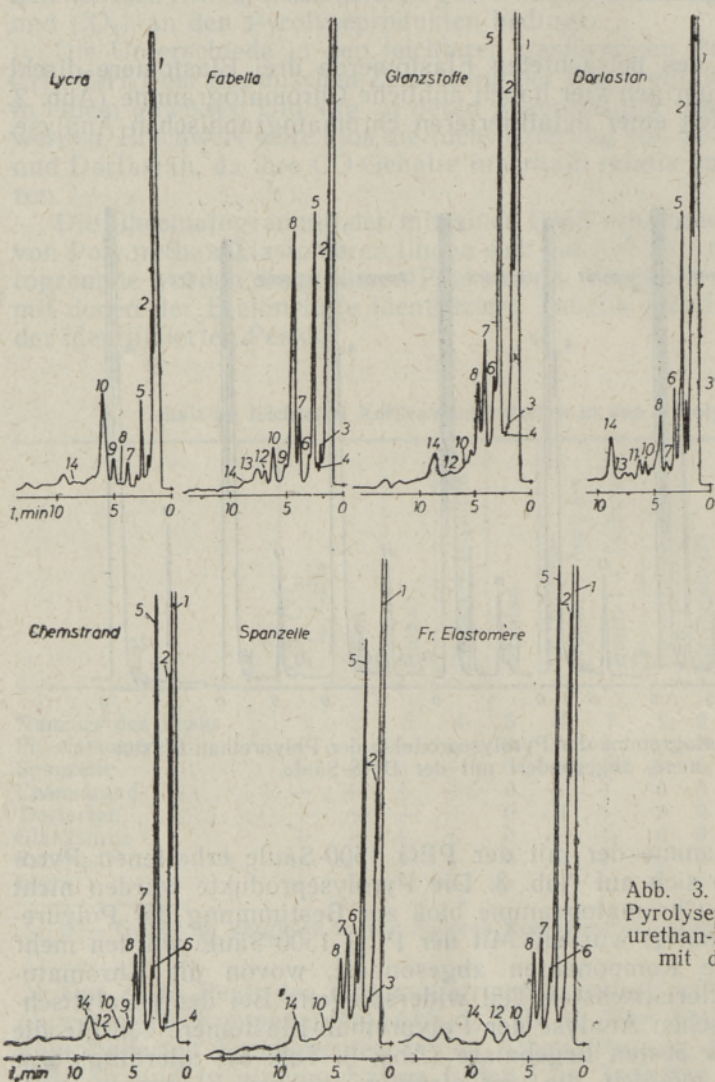


Abb. 3. Chromatogramme der Pyrolyseprodukte der Polyurethan-Elastomere, abgesondert mit der PEG 1500-Säule.

einander zu unterscheiden, wohl aber konnte man sehr gut den Unterschied zwischen Dorlastan, Fabelta und Lycra machen, gleichwie diese Faserstoffe von der Gruppe zu trennen, zu der Fr. elastomère, Spanzelle, Chemstrand und Glanzstoffe gehören.

Obgleich es pyrolytisch-gaschromatographisch nicht möglich ist, alle Polyurethan-Elastomere voneinander zu unterscheiden, ermöglicht es die Methode, kleine Fasermengen mit Hilfe ihrer Etalonchromatogramme schnell miteinander zu vergleichen.

Die gleiche Methode kann bei der Analyse aller Faserstoffe angewandt werden.

LITERATUR

1. Heidemann G., Jellinek G., Ringens W., Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, 221, Nr. 2, 119 (1967).
2. McKinney R. W., J. of Gas Chromatography, 2, No. 12, 432 (1964).
3. Cox B. C., Ellis B., Anal. Chem., 36, No. 1, 90 (1964).
4. Voigt J., Kunststoffe, 51, Nr. 1, 18 (1961).
5. Voigt J., Kunststoffe, 51, Nr. 6, 314 (1961).
6. Zulaica J., Guiochon G., Anal. Chem., 35, Nr. 11, 1724 (1963).
7. Zulaica J., Guiochon G., Bull. Soc. Chim. France, No. 4, 1343 (1966).
8. Zulaica J., Guiochon G., Bull. Soc. Chim. France, No. 4, 1351 (1966).
9. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet., Füüs.-Mat. ja Tehn. Seeria, 13, Nr. 1, 15 (1964).
10. Küllik E., Kirret O., ENSV TA Toimet., Füüs.-Mat. ja Tehn. Seeria, 14, Nr. 1, 133 (1965).
11. Kirret O., Küllik E., ENSV TA Toimet., Füüs.-Mat. ja Tehn. Seeria, 15, Nr. 2, 252 (1966).
12. Kirret O., Küllik E., Sowj. Faserforschung und Textiltechnik 3, 162 (1964).
13. Haase H., Rau J., Mitteilungen der Deutschen Forschungsinstitute für Textilindustrie, Reutlingen-Stuttgart, Mai 1966, Nr. 91.
14. Fredericks E. M., Brooks F. R., Anal. Chem., 28, Nr. 3, 297 (1956).

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 30. Sept. 1968

O. KIRRET, E. KÜLLIK

POLÜURETAAN-ELASTOMEERKIUDUDE ANALÜÜS PÜROLÜÜSI- GAASIKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL

Erinevate kaubanduslike nimetuste all toodetavate polüuretaan-elastomeerkiudainete pürolüüsi produktide kromatogrammides täheldati erinevusi, mis võimaldavad mõningaid vaadeldud polüuretaan-elastomeerkiudaineid üksteisest eristada.

O. КИРРЕТ, Э. КЮЛЛИК

АНАЛИЗ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методом пиролизной газовой хроматографии были изучены полиуретановые эластические волокна, выпускаемые промышленностью под разными торговыми названиями. Полученные хроматограммы продуктов пиролиза имеют отличия, позволяющие различать друг от друга некоторые полиуретановые эластические волокна.

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 9. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ, В ТОКЕ ГЕЛИЯ

Изучались механизм гетерогенно-каталитической реакции дегидрогенизации циклических углеводородов в условиях импульсного микрореакторно-хроматографического режима в токе инертного газа-носителя гелия и каталитические свойства платины, нанесенной на силикагель ШСК. Известно немало работ, посвященных реакционной газовой хроматографии, дегидрогенизации [1-5] и свойствам катализаторов [6-11].

В отличие от дегидрогенизации в токе водорода, дегидрогенизация в токе инертного газа-носителя сопровождается характерным изменением активности катализатора [1, 4].

Экспериментальная часть

Опыты по дегидрогенизации проводились сериями последовательных импульсов. Активность катализатора оценивалась по степени превращения введенного в реактор реагента. За степень превращения принималось отношение площади пика продукта к сумме площадей всех пиков компонентов катализа.

При дегидрогенизации в качестве реагентов использовались циклогексан (99,6%), циклогексен (100%) и 1-метилциклогексен-1 (97,4%).

Аппаратура, методика проведения опытов и изготовления катализатора описаны в [3]. В микрореактор было помещено 2 мл катализатора 5% Pt на силикагеле ШСК (фракция 0,25—0,315 мм); насыпной вес катализатора составлял 0,463 г/мл. Разделение продуктов проводили в газохроматографе на трехметровой колонке диаметром 6 мм. Стационарной жидкой фазой служил полифениловый эфир, который в количестве 25 вес. % наносили на хромосорб W (фр. 50—60 меш). Индивидуальный состав газообразных продуктов не определялся. Температуру реактора варьировали от 200 до 400°С, скорость газа-носителя гелия — от 15 до 50 мл/мин.

В промежутке между отдельными сериями опытов катализатор регенерировали. Так как в литературе вопрос о регенерировании, на наш взгляд, освещен недостаточно, то было интересно проследить влияние различных методов регенерирования на активность катализатора. Применялись следующие методы: I — продувание воздухом в течение 3 мин при температуре опыта, II — воздухом 10 мин также при температуре опыта и III — воздухом 5 мин, гелием 2 мин, водородом 5 мин при 400°, с последующим охлаждением до температуры опыта, в токе гелия.

Для сравнения были проведены некоторые опыты с изменением продолжительности регенерирования, а также в токе водорода.

Импульс реагента (0,5—1,0 мкл) подавался в реактор микрошприцем фирмы Гамильтон.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов по дегидрогенизации циклогексана в зависимости от температуры, скорости газа-носителя и метода регенерирования приведены в таблице. На рис. 1 показано изменение выхода продуктов реакции в ходе одной опытной серии импульсов циклогексана при 400°. На абсциссе отложено введенное в микрореактор количество циклогексана в микролитрах (отдельный импульс 1 мкл), на ординате — степень превращения α . В катализате обнаружены газообразные продукты (1), остаток непрореагировавшего циклогексана (2) и целевой продукт — бензол (3).

Результаты опытов по дегидрогенизации циклогексана
(катализатор 5% Pt/SiO₂)

Метод регенериро- вания	Скорость газа- носителя, мл/мин	Температура реактора, °C	Порядковый номер импульса: первый и макси- мальный	Состав катализата, вес. %					
				газ	бензол	цикло- гексан			
Водород	3	He — 50	400	1	1,9	42,7	55,4		
			I	He — 50	200	1	0,3	24,6	75,1
		II	He — 50		2	0,3	26,6	73,1	
					300	1	1,4	48,4	50,2
					2	1,1	70,4	28,5	
					400	8	3,0	92,1	4,9
				200	1	0,1	25,7	74,2	
				2	0,1	27,2	71,7		
	He — 15		300	1	2,3	46,8	50,9		
				2	1,0	65,8	33,2		
				400	1	19,7	18,9	61,4	
				7	3,7	87,4	8,9		
			200	1	—	36,6	63,4		
				2	—	38,6	61,4		
				300	1	4,6	47,4	48,0	
				3	1,1	78,5	20,4		
	III *	He — 50	400	1	31,8	27,3	40,9		
				5	6,1	93,9	—		
				1	—	0,8	99,2		
				1	0,3	65,1	34,6		
				1	13,3	86,7	—		
				1	—	5,8	94,2		
		He — 50	300	1	1,0	89,7	9,3		
				13	1,0	64,0	35,0		
				1	16,4	83,6	—		
				16	10,1	89,0	0,9		

* В этой серии опыта наблюдалось очень незначительное изменение абсолютного количества газообразных продуктов. Приведенные данные получены в результате первого и последнего импульсов опытной серии.

Из рис. 1 видно, что низкая вначале активность катализатора (27% бензола, кривая 3) резко поднимается в течение трех импульсов до 75%,

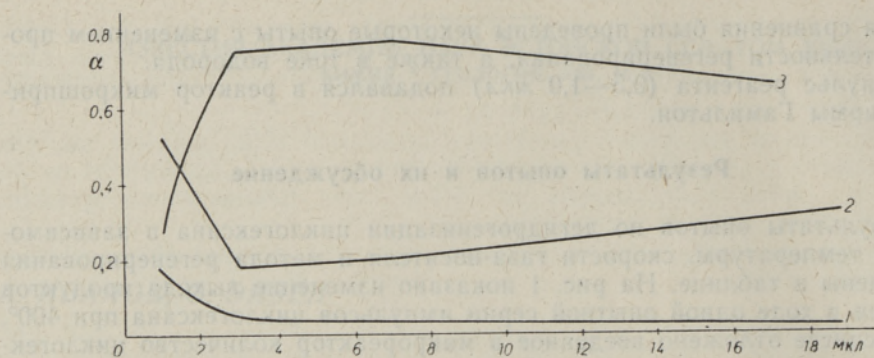


Рис. 1. Изменение катализатора в процессе дегидрогенизации циклогексана:
1 — газообразные продукты; 2 — циклогексан; 3 — бензол. 400°, He — 50 мл/мин, метод II.

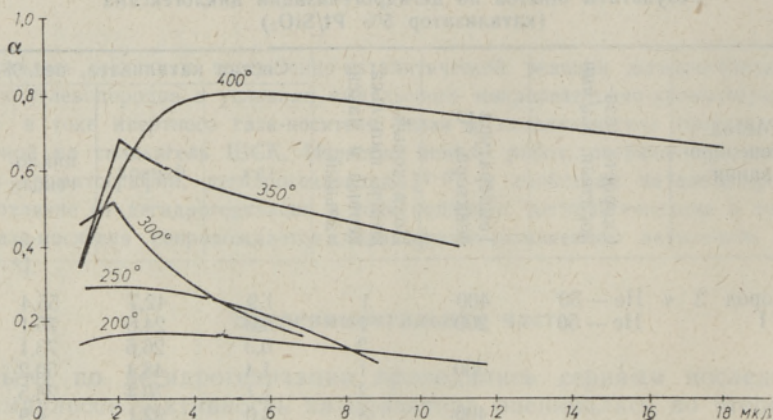


Рис. 2. Зависимость содержания бензола в катализате от температуры:
He — 50 мл/мин, метод II.

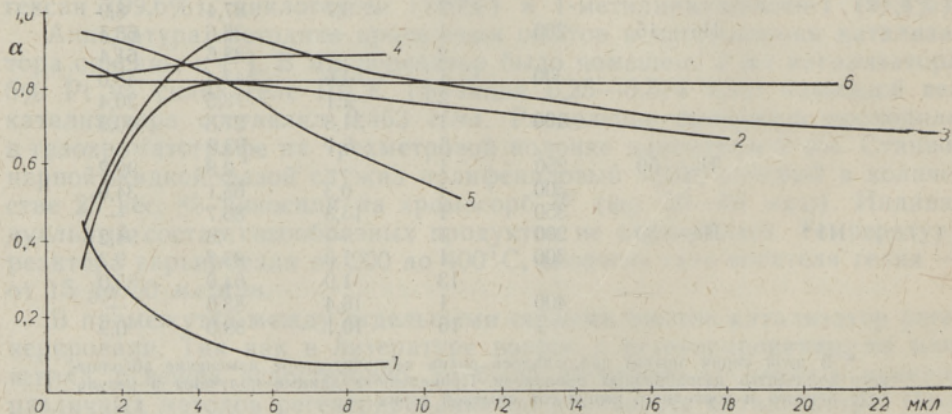


Рис. 3. Зависимость активности катализатора от метода регенерирования:
1 — в токе водорода 3 ч; 2 — воздухом 10 мин, метод II; 3 — воздухом 3 мин, метод I; 4 — воздухом 5 мин, He — 2 мин, H₂ — 5 мин, метод III; 5 — 100 см³ воздуха; 6 — воздухом 10 мин. 1—5 — при 400°, He — 50 мл/мин, 6 — при 350°, H₂ — 50 мл/мин.

но максимального значения (77,5%) достигает лишь к восьмому импульсу и затем постепенно падает.

Как показывают данные таблицы, а также рис. 2, с повышением температуры степень превращения циклогексана увеличивается, причем максимум сдвигается вправо. Последнее можно объяснить увеличением хемосорбции кислорода с повышением температуры. Степень превращения циклогексана со снижением скорости тока газа-носителя повышается (рис. 3), что вызвано увеличением времени контакта паров циклогексана с поверхностью катализатора.

Метод регенерирования катализатора оказывает значительное влияние на результаты и воспроизводимость эксперимента. В работах [6, 8] имеется указание на регенерирование разных катализаторов воздухом при различной температуре и продолжительности. Известен также способ обработки катализатора сперва воздухом, а затем водородом [10]. Однако авторы, применяющие тот или иной метод, большей частью недостаточно разъясняют причины, побудившие их действовать именно таким образом, а не иначе. Влияние методов регенерирования показано на рис. 3. Кривые составлены по данным опытов, проведенных при температуре 400°, за исключением кривой 6 (350° в токе водорода).

Кривая 1 (рис. 3) получена при регенерировании катализатора водородом при 400° в течение 3 ч. По ходу кривой видно, что активность катализатора восстанавливается в незначительной степени — до 42% и быстро падает до 7% бензола. Таким образом, названный метод не дал положительных результатов и в дальнейшем в этой работе не применялся.

Катализатор регенерировали воздухом в течение 10 (кривая 2) и 3 мин (кривая 3) и в микрореактор вводили шприцем всего лишь 100 см³ воздуха (кривая 5). Из рис. 3 видно, что в последнем случае была достигнута значительная активность катализатора (94% бензола), которая при последующих импульсах сравнительно быстро падала. Сопоставление кривой 5 с кривыми 2 и 3 позволяет сделать вывод, что при более высоких температурах длительное регенерирование кислородом воздуха не повышает, а, наоборот, снижает активность катализатора. Принимая во внимание, что один объем платины может при 450° поглощать до 77 объемов кислорода [12], а также вид экспериментальных кривых на рис. 2, можно сделать вывод, что выше 250° начинается заметная хемосорбция кислорода, возрастающая с повышением температуры. В начале экспериментальной серии хемосорбированный кислород, экранируя активные центры, вызывает снижение активности катализатора.

Сделанный выше вывод о хемосорбции кислорода на катализаторе подтверждают некоторые хроматограммы, на которых ясно выражен пик воды, образующейся в результате взаимодействия хемосорбированного кислорода с водородом дегидрогенизации. Для примера приведем хроматограмму первого импульса 1-метилциклогексена-1 (рис. 4). На хроматограмме за первым пиком газообразных продуктов (1) следует размытый пик воды (2) и за ним — пик толуола (3). В данной серии опытов пик воды можно было обнаружить при первых 3—5 импульсах. Для того чтобы убедиться в том, что пик 2 является пиком воды, был проведен следующий опыт. Вслед за первым импульсом к гелию добавили небольшое количество водорода (в течение 2 мин). На хроматограмме это записалось в виде отдельного пика воды. После этого в микрореактор был снова введен импульс 1-метилциклогексена (рис. 5). На полученной новой хроматограмме пик воды отсутствовал.

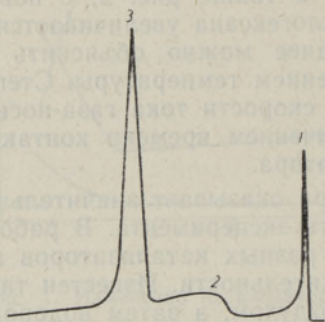


Рис. 4. Хроматограмма первого импульса 1-метилциклогексена-1:

1 — газообразные продукты;
2 — вода; 3 — толуол. 350°.
He — 50 мл/мин, метод I.

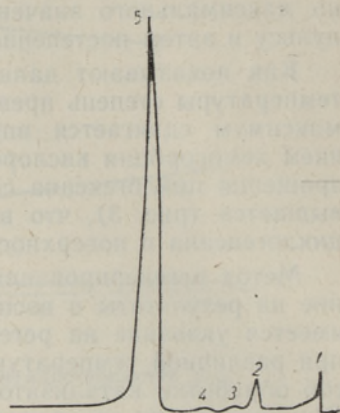
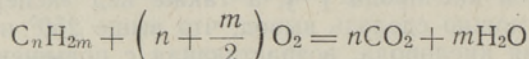


Рис. 5. Хроматограмма импульса 1-метилциклогексена-1 после дополнительной обработки катализатора водородом:

1 — газообразные продукты;
2 — метилциклогексан; 3 —
этилциклопентен; 4 — 1-метил-
циклогексен-1; 5 — толуол.

В начале статьи отмечалось, что в продуктах реакции, кроме бензола и остатка непрореагировавшего циклогексана, находятся еще и газообразные продукты. Из таблицы и рис. 1 видно, что последние образуются преимущественно при повышенных температурах — от 300 до 400° и при более низких скоростях газа-носителя, особенно в начальном периоде подачи импульсов, который на графике совпадает с периодом начальной, малой активности катализатора.

Можно предположить, что на восстановление активности катализатора, кроме водорода, образующегося в результате дегидрогенизации, расходуется еще какая-то часть вводимого в микрореактор реагента, а также продуктов реакции по формуле



Действительно, выделение углекислого газа было установлено качественно. Также было установлено, что он выделяется только в начальном периоде пониженной активности катализатора, что указывает на наличие хемосорбированного кислорода. Выделяющиеся в дальнейшем в небольших количествах газы не содержат CO_2 и представляют собой насыщенные углеводороды, в основном метан [13].

Интересно сравнить данные о выделении газообразных продуктов (таблица, рис. 3), полученные при регенерировании катализатора методами I, II и III, при проведении опыта в токе инертного газа (кривые 2, 3, 4) с данными опыта в токе водорода (кривая б). В обоих последних случаях как активность катализатора, так и выделение газов отличаются относительной стабильностью.

Исходя из этого, можно сделать предположение о существовании корреляции между активностью катализатора и выделением газов. Известно, что понижение активности катализатора объясняется коксообразованием [9]. По всей вероятности, способные к уплотнению ненасыщенные углеводороды образуются в результате каталитической деструк-

ции вводимых в микрореактор реагентов. При наличии в реакционном объеме водорода ненасыщенные углеводороды гидрогенизуются, теряют способность к уплотнению и выходят из реактора в виде насыщенных продуктов. Судя по тому, что для насыщения продуктов деструкции недостаточно водорода, выделяющегося в ходе дегидрогенизации, можно предположить, что это является результатом, с одной стороны, «хроматографического режима», с другой — смещения равновесия реакции с повышением температуры в сторону дегидрогенизации.

В случае применения в качестве газа-носителя водорода, а также кратковременной обработки катализатора водородом имеется избыток водорода, препятствующий коксообразованию (во втором случае — временно).

Сравнительно резкое падение активности катализатора (рис. 3, кривая 5) в случае регенерирования с применением всего лишь 100 см³ воздуха можно объяснить тем, что в результате недостатка кислорода продукты деструкции не расходуются на восстановление катализатора, а сразу же, уплотняясь, образуют кокс.

Полученные результаты находятся в полном согласии с данными работы [13], в которой указывается на стабильную активность катализатора в токе водорода.

Вывод о том, что дегидрогенизация углеводорода на катализаторе 5% Pt/силикагель ШСК сопровождается реакцией каталитической деструкции, может быть распространен на ряд различных катализаторов, активность которых снижается в результате коксообразования при проведении реакции в токе инертного газа. Очевидно, что выделение насыщенных газообразных углеводородов при проведении реакции в токе водорода будет свидетельствовать о стабильности каталитической активности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З., Яновский М. И., Газиев Г. А., Кинетика и катализ, 3, № 4, 529 (1962).
2. Семенов Э. И., Рогинский С. З., Яновский М. И., Кинетика и катализ, 5, № 3, 400 (1964).
3. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 217 (1968).
4. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, 3, № 6, 864 (1963).
5. Агрономов А. К., Лисичкин Г. В., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 6, 60 (1967).
6. Тхоанг Хо Ши, Романовский Б. В., Топчиева К. В., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 3, 17 (1963).
7. Адаменкова М. А., Полтораки О. М., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 3, 9 (1964).
8. Шендрик М. Н., Боресков Г. К., Кирилюк Л. В., Кинетика и катализ, 6, № 2, 313 (1965).
9. Чепетта Д. Г., Добре М. Р., Бейкер Р. В., Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, II, под ред. П. Эммета, М., 1961.
10. Митрофанова А. Н., Боронин В. С., Полтораки О. М., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 1, 95 (1967).
11. Smith R. L., Porter C. D., Chem. Engng Progr. Sympos. Ser., 63, 105 (1967).
12. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., 1952.
13. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 23 (1969).

A. IVANOV, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

9. Plaatina-silikageeli katalüütilised omadused heeliumi voolus

Mikroreaktor-gaasikromatograafilisel impulssmeetodil uuriti plaatinakatalüsaatori tsükloheksaani dehüdrogeniseerivate omaduste olenevust temperatuurist, kandegaasi kiirusest ja regenereerimisviisist.

A. IWANOW, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

9. Katalytische Eigenschaften des Platin-Kieselgelkatalysators im Heliumstrom

Mit einer mikroreaktor-gaschromatographischen Impulsmethode wurden die Dehydrierungseigenschaften eines Platinkatalysators von Temperatur, Trägergasgeschwindigkeit und Regenerierungsweise untersucht.

Л. ЛАХЕ, О. ЭЙЗЕН

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СМОЛЫ, ЭКСТРАГИРОВАННОЙ ИЗ СЛАНЦЕВОГО КОКСА

Высококипящие фракции сланцевой смолы изучены с точки зрения их углеводородного группового состава и содержания кислородных соединений методом адсорбционной хроматографии на колонках [1-3].

Проведены также определения составных частей топлива — карбоидов, мальтенов, асфальтенов [4].

Химически однотипные соединения, например многоядерные ароматические углеводороды, разделяются по числу ядер методом тонкослойной хроматографии [5, 6]. При групповом анализе рекомендуется трудоемкий метод адсорбционной хроматографии на колонках заменять тонкослойной хроматографией [7].

В настоящей работе анализ смеси по групповому составу проведен в тонких слоях окиси алюминия и силикагеля. Для определения высококипящей ароматики с конденсированными ядрами наряду с газо-жидкостной применялась и газо-адсорбционная хроматография. Существующие специфические и неспецифические силы адсорбции между анализируемым веществом и адсорбентом обуславливают иной характер разделения веществ [8].

Целью настоящей работы является анализ углеводородных соединений, остающихся в коксе цеха коксования сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина (г. Кохтла-Ярве), главным образом определение высококипящей ароматики.

Экспериментальная часть

Различные соединения в твердых продуктах термического разложения природных топлив определяются методом экстракции [9-11].

В настоящей работе пробы кокса экстрагировались пиридином, бензолом или толуолом в экстракторе Сокслет. Как показывают данные табл. 1, в опытах с пиридином сухого экстракта было получено 0,25%, с бензолом — 0,15%. Так как интерес представляла главным образом углеводородная часть соединений, то в дальнейшем пробы экстрагировались бензолом.

Количество вещества в экстракте пробы суммарного кокса не отражает состава отдельных зон куба с разным температурным режимом. Поэтому пробы отбирались из трех частей куба по 20 кг:

Таблица 1
Данные экстракции суммарного кокса

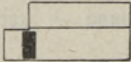
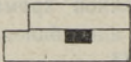
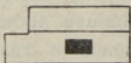
Растворитель	Проба кокса, г	Сухой экстракт	
		г	вес. %
Пиридин	126,41	0,321	0,25
„	140,85	0,421	0,30
„	300,00	0,642	0,21
Бензол	156,49	0,247	0,16
„	33,01	0,044	0,13
Толуол	50,02	0,066	0,13

около дверей (I), из поверхностного слоя (II) и середины коксового пирога (III), из которых для экстракции была взята средняя проба. Данные экстракции бензолом приведены в табл. 2. Наибольшее количество экстрагирующего вещества — 4,32% содержится в сравнительно низкотемпературной части куба — около дверей (экстракт I). Минимальное количество экстрагирующего вещества содержится в поверхностном слое кокса (экстракт II), откуда испарение веществ в ходе коксования самое интенсивное.

Полученные экстракты были проанализированы для определения их группового состава в тонких слоях окиси алюминия или силикагеля в таких же условиях, как и в опубликованной нами ранее работе [12].

Таблица 2

Данные экстракции бензолом кокса, взятого из отдельных зон куба коксования

Номер пробы	Место взятия пробы в кубе	Экстрагируемый кокс, г	Бензол, мл	Сухой экстракт	
				г	вес. %
I		750	6×1000	32,38	4,32
II		700	3×1000	0,72	0,095
III		745	3×1000	1,57	0,29

Тонкослойные фракции отмечали по их флуоресценции и анализировали газохроматографически. Распределение чистых эталонных веществ в тонком слое по их групповому составу показано на рис. 1. Как видно из рисунка, кислородсодержащие соединения остаются на обоих адсорбентах на стартовой линии и в примыкающей к ней фракции.

Подвижность ароматических соединений на двух адсорбентах значительно различается. Если на силикагеле ароматические соединения (двухъядерная ароматика; рис. 1А) остаются во фракции с $R_f = 0,37$, то на окиси алюминия (рис. 1Б) участок пластинки от $R_f = 0,04$ до $R_f = 0,68$ остается пустым и основная часть ароматических углеводородов содержится во фракции с $R_f = 0,83$. Подобное распределение веществ дает возможность однократным разделением определить и многоядерную ароматику, имеющую значения R_f , соответствующие пустой части пластинки (значения R_f для антрацена 0,62, для пирена 0,68, для 1,2-бензпирена 0,38 [12]).

Следует отметить, что при таком разделении сложной смеси в тонком слое ароматические углеводороды содержат примеси в виде олефинов-парафинов (см. рис. 1). Значения R_f олефинов близки к соответствующим значениям парафинов [7].

Парафино-нафтеновая фракция находится на силикагеле в конце пластинки и отделена от ароматической пустой частью пластинки. На окиси алюминия эта фракция примыкает к ароматике и содержит более подвижные соединения последней, например дифенилметан.

Состав описанных выше тонкослойных фракций анализировали газохроматографически на колонке длиной 3 м при 180 и 200°. Неподвиж-

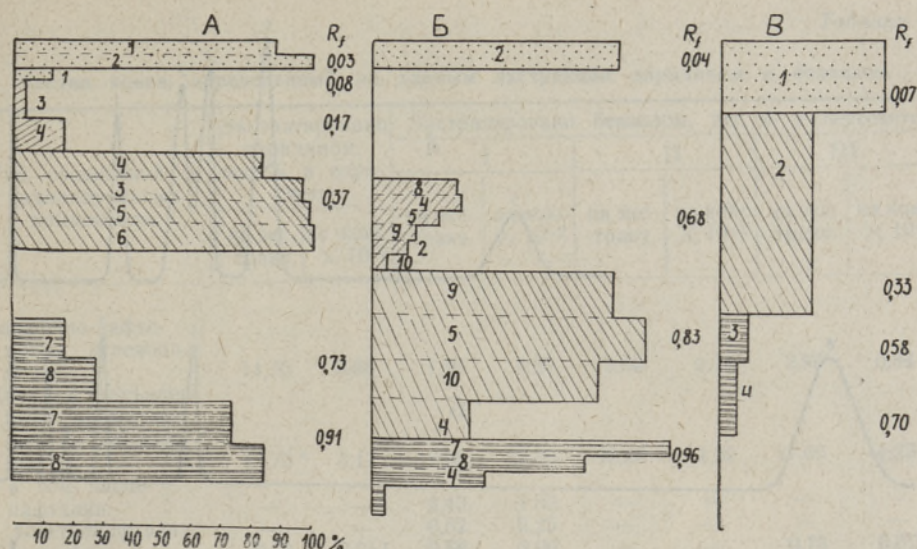


Рис. 1. Анализ группового состава сланцевой смолы тонкослойной хроматографией:

чистых веществ — А — на силикагеле, Б — на окиси алюминия (1 — ацетофенон; 2 — 2,3-диметилфенол; 3 — дифенил; 4 — дифенилметан; 5 — апенафтен; 6 — 1,5-диметилнафталин; 7 — тетрадекан; 8 — дициклогексил; 9 — 3-метилдифенил; 10 — 2,3-диметилнафталин) и экстракта пиридина — В.

ная фаза — 20% Реоплекс-400 на диатомите, газ-носитель — гелий со скоростью 60 мл/мин, детектор — катарометр.

Тонкослойные фракции бензольных вытяжек кокса анализировались на двух колонках: 1) газо-адсорбционной, длиной 1,8 м, на специальном силикагеле при 180 и 200°; 2) газо-жидкостной, длиной 3,4 м, на 5% SE-301 на хромосорбе G, при 200°. Скорость потока гелия в обоих случаях 40 мл/мин.

Адсорбентом в газо-адсорбционной колонке служил специально обработанный водяным паром макропористый силикагель АТ-7 [8] (размер зерен 0,25—0,50 мм, диаметр пор 500 Å, объем пор 1,3 мл/г и удельная поверхность 88 м²/г). Адсорбент с такой сравнительно низкой удельной поверхностью годен и для анализа соединений, адсорбирующихся специфически и дающих координационные связи. Однако на промышленном необработанном силикагеле (удельная поверхность 175 м²/г) получают узкие пики лишь для неспецифически адсорбирующихся веществ.

Ароматические соединения, разделенные главным образом по числу ядер, выходят из силикагелевой колонки сравнительно быстро (рис. 2). Кетоны и другие кислородсодержащие соединения, ввиду их специфической адсорбции, задерживаются.

С точки зрения высокотемпературной газовой хроматографии преимуществом газо-адсорбционной колонки является отсутствие жидкой фазы, так как последняя частично улетучивается из наполнителя. Поэтому спектры конденсатов компонентов, выходящих из колонки, часто искажены. Напротив, спектры компонентов из силикагелевой колонки имеют четкие характерные максимумы. Процентный состав фракций уточнялся методом газо-жидкостной хроматографии.

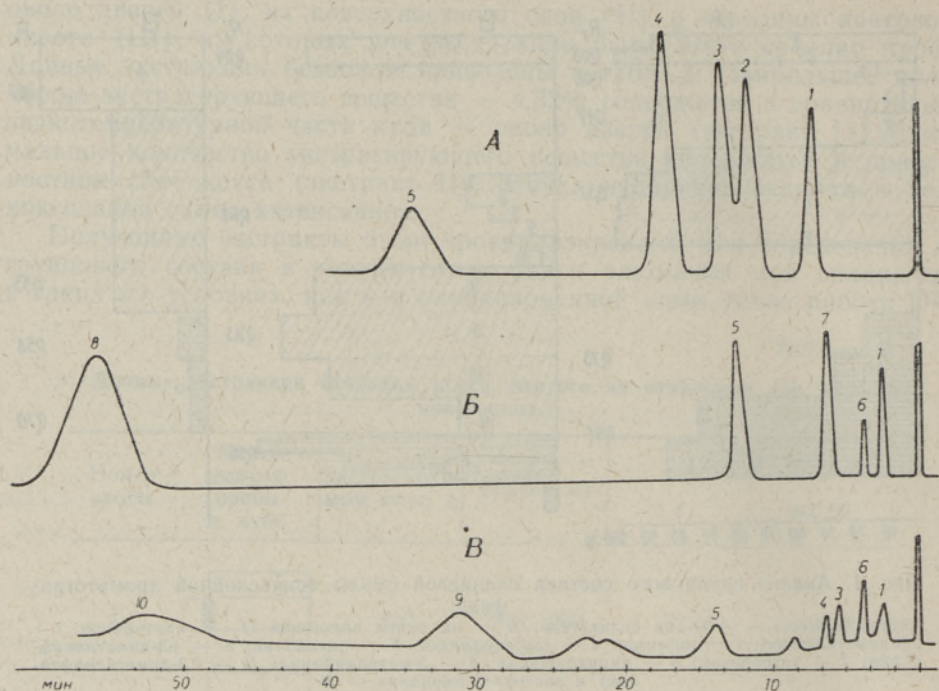


Рис. 2. Газо-адсорбционные хроматограммы чистых веществ (А — при 180°, Б — при 200°) и тонкослойной фракции 3 экстракта кокса I (см. рис. 1) (В — при 200°):
 1 — нафталин; 2 — дифенил; 3 — аценафтен; 4 — дифениленоксид; 5 — фенантрен; антрацен; 6 — 1-метилнафталин; 7 — диметилнафталин; 8 — бензофуран; 9 — пирен + бразен; 10 — производное пирена.

Обсуждение результатов

Данные по определению группового состава экстрактов кокса приведены в табл. 3 и на рис. 1 и 3, а характерные максимумы ультрафиолетовых спектров идентифицированных нами углеводородов — в табл. 4.

Экстракт пиридина анализировался в тонком слое силикагеля. Как показано на рис. 1 В, парафино-нафтенная часть находится во фракциях 3 и 4, ароматические углеводороды располагаются во фракции 2. Последняя разделена на растворимые в этаноле и бензоле части, в которых определены соединения с двумя—четырьмя ядрами. Содержание более тяжелой ароматики рассчитывалось по разнице. Доказательством наличия соединений с пятью и более ядрами является ультрафиолетовый спектр фракции с началом поглощения при 420 мкм и участком постоянного значения поглощения от 380 до 385 мкм.

Из-за большого числа заместителей характерные максимумы в спектре сливаются.

Очевидно, в боковых цепях тяжелой ароматики преобладают нафтенные кольца, так как метилпроизводные для продуктов длительной термической обработки уже не характерны [2].

Для более подробного анализа ароматических соединений экстракта пиридина потребовалось большее количество исходной фракции. Кислород- и серосодержащие соединения, составляющие 54,6% от экстракта, остаются на стартовой линии.

Таблица 3

Состав кокса, определенный по данным экстракции пиридином и бензолом

Тип соединений и индивидуальные компоненты	Экстрагировано пиридином, вес. % в пересчете		Экстрагировано бензолом, вес. % в пересчете					
			I		II		III	
	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$
Парафино-нафтовые углеводороды	14,70	3,68	1,80	8,00	3,60	0,34	2,90	0,84
Двух- и трехъядерные ароматические углеводороды, в том числе:	12,70 *	3,17	12,00	52,00	12,20	1,22	17,00	4,93
нафталин	—	—	0,43	1,85	—	—	—	—
1-метилнафталин	—	—	0,52	2,25	—	—	—	—
аценафтен	0,68	0,017	0,67	2,90	—	—	0,78	0,07
дифениленоксид	4,70	1,17	0,43	1,85	—	—	5,63	0,56
антрацен	6,20	1,55	1,26	5,44	—	—	1,68	0,17
фенантрен								
Четырехъядерные ароматические углеводороды, в том числе:	—	—	17,0	74	9,40	0,94	12,70	3,67
пирен	1,13	0,28	4,05	17,50	—	—	0,82	0,08
бразан	—	—	3,02	13,05	—	—	—	—
производные пирена								
Соединения типа бензпирена, в том числе:	—	—	10,10	43,00	9,70	0,97	11,10	3,22
3,4-бензпирен	—	—	0,045	0,19	—	—	—	—
Соединения с пятью и более ядрами	18,00	4,50	12,90	56,00	25,00	2,50	13,10	3,77
Кислород- и серусодержащие соединения	54,60	13,70	46,20	199,00	40,10	3,83	43,20	16,85

* Содержит четырехъядерную ароматику.

Вытяжки бензола анализировались в тонком слое окиси алюминия (рис. 3 I, II и III). Фракция 2 экстракта I наносилась вторично на тонкий слой (рис. 3 I/2). Как показывает тонкослойный анализ, парафино-нафтеновая часть находится на конце пластинки со значением $R_f = 0,95 - 0,91$ и содержит некоторые примеси 2—3-ядерной ароматики. Основная часть последней сосредоточена во фракции 5 с $R_f = 0,69 - 0,61$. Трехъядерная ароматика при анализе смол со-

Таблица 4

Спектральная характеристика ароматических соединений в ультрафиолете

Идентифицированные соединения	Характерные максимумы спектров, мик						
Нафталин	319	311	301	297	285	275	
1-Метилнафталин	322	314	291	282	271		
Аценафтен	320	306	300				
Дифениленоксид	292	280	250				
Антрацен	375	355	338	322	253		
Фенантрен	345	338	330	292	281	274	
Пирен	333	318	305	292	275	262	
Бразан	350	331	272	260	250		
3,4-Бензпирен	403	385	364				

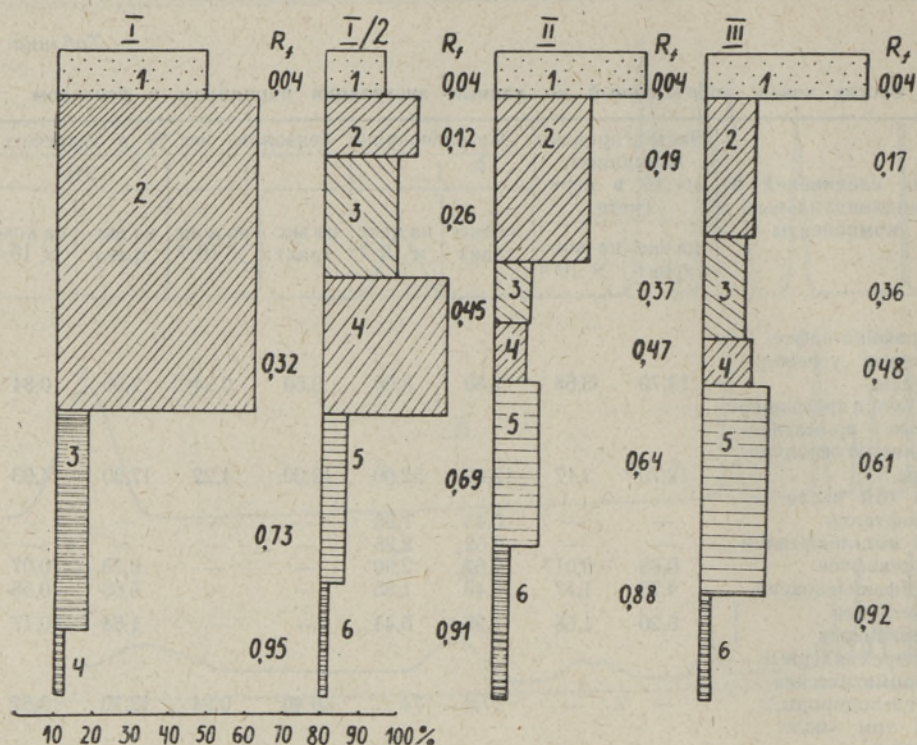


Рис. 3. Распределение экстрактов бензола (I, II и III) по групповому составу в тонком слое окиси алюминия:
1—6 — фракции.

держит немного четырехъядерной, что вызывает уменьшение значения R_f данной фракции по сравнению с чистыми веществами.

Четырехъядерная ароматика находится во фракции 4 с $R_f=0,48$ (трифенил имеет $R_f=0,45$).

Соединения типа бензпирена находятся во фракции 3 с $R_f=0,26-0,36$.

Смолистые соединения, более тяжелые, чем пятиядерная ароматика, остаются во второй фракции. Кислород- и серусодержащие соединения находятся на стартовой линии и на окиси алюминия. Содержание серы, определенное в экстракте I по методу Гроте, составляет 0,52% от экстракта.

Процентный состав тонкослойных фракций по отдельным классам соединений приведен в табл. 3. По данным таблицы, в пробе кокса I содержится 2,25% соединений ароматического характера, из них углеводородов типа бензпирена — 19,1% и более тяжелой ароматики — 24,8%. Из канцерогенных соединений после двукратной очистки бензпиреновой фракции был идентифицирован спектрофотометрическим методом 3,4-бензпирен, который составлял 0,045% от экстракта I и в пересчете на кокс I — 0,0019%.

Из более легких индивидуальных соединений определены нафталин, метилнафталин, аценафтен, антрацен, фенантрен, пирен и соединения с эфирной связью в ароматической молекуле — дифениленоксид и бразан.

Как показывают приведенные выше данные, количество экстрагирующихся из кокса соединений ароматического характера зависит от температуры в отдельных зонах куба коксования и составляет от 4,32% до полученного нами минимального значения — 0,1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хюссе Ю. Ю., Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, Тарту, 1949.
2. Эйзен О. Г., Тр. ТПИ, Сер. А, № 63, 82 (1955).
3. Гуляева Л. И., Пышкина Н. И., Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Тр. ВНИИПС, вып. 4, 137 (1955).
4. Иоонас Р. Э., Лезпер Р. А., Серебрянников Н. Д., Эйги К. Р., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 15, 217 (1966).
5. Argo I., ENSV TA Toimet., Füüs.-Mat. ja Tehn. Tead. Seeria, 13, nr. 1, 23 (1964).
6. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 631 (1965).
7. Клесмент И., Касберг А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 1, 98 (1966).
8. Nikitin Ju. S., Gas-Chromatographie, Berlin, 1968, S. 391.
9. Franck H. G., Brennstoff-Chemie, 36, Nr. 1/2, 12 (1955).
10. Halleux, A., Delavarenne S., Tschamler H., Nature, 190, No. 4774, 437 (1961).
11. Ruiter E. de, Erdöl und Kohle, 18, Nr. 8, 625 (1965).
12. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 1, 30 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/VII 1968

L. LAHE, O. EISEN

PÕLEVKIVIKOKSIST EKSTRAHEERITUD TÕRVA ANALÜÜSI METOODIKA JA KEEMILINE KOOSTIS

Tõrva grupikoostis määrati õhukese kihi kromatograafia ja gaasikromatograafia abil. Leiti, et koks sisaldab 2,25% aroomaatseid ühendeid, millest 19,1% on benseenitüüpi, 24,8% aga enam kui 5-tuumaline aroomaatika. Koks sisaldab 0,0019% 3,4-benseenitüüpi.

L. LAHE, O. EISEN

**METHODIK DER ANALYSE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG
DES AUS KOKS EXTRAHIERTEN TEERES**

Es wurde mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie die Gruppenzusammensetzung des aus Koks extrahierten schweren Teeres untersucht. Man hat gefunden, daß der Koks 2,25% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, von denen 19,1% Benzpyren-Strukturen und 24,8% mehr als fünfkernige Strukturen aufweisen. Sein Gehalt an 3,4-Benzpyren ist 0,0019%.

АЙЛИ КОГЕРМАН, ХЭЛЛЕ МАРТИНСОН, Т. ЕВСЕЕВ, А. КОНГАС

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

4. Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола

Известно, что растворимые в углеводородах комплексы циклопентадиенильных соединений титана с алкилами алюминия являются катализаторами полимеризации ряда виниловых мономеров, в том числе стирола [1] и виниловых эфиров [2, 3]. Можно предположить, что указанные катализаторы инициируют также реакцию совместной полимеризации стирола и виниловых эфиров.

Реакция радикальной сополимеризации различных виниловых мономеров подробно исследована, а реакция сополимеризации на комплексных катализаторах изучена лишь для нескольких пар мономеров. Изучение реакции сополимеризации на гетерогенных циглеровских катализаторах затруднено из-за наличия твердой фазы. Растворимые в углеводородах комплексы, вероятно, являются более подходящими катализаторами при изучении механизма реакции сополимеризации, так как эта реакция протекает в растворе, активные центры катализатора распределены более или менее равномерно, активность катализатора сохраняется сравнительно долго и, очевидно, образуются сополимеры с регулярной структурой.

Данные о совместной полимеризации стирола и *n*-бутилвинилового эфира в литературе отсутствуют. Есть несколько патентов [4, 5] на методы радикальной сополимеризации для этой пары мономеров. Относительные реакционные способности мономеров не определены.

Целью данной работы является исследование реакции сополимеризации стирола с *n*-бутилвиниловым эфиром на комплексах бисциклопентадиенилтитандихлорида (Cr_2TiCl_2) или циклопентадиенилтитаноксихлорида (CrTiOCl) с алкилами алюминия.

Экспериментальная часть

Технический *n*-бутилвиниловый эфир промывали холодной водой ($\text{pH} = 8$), высушивали в течение суток над твердым КОН, перегоняли с КОН и затем с металлическим натрием (т. кип. $93,9^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4011$, $d_4^{20} = 0,7800$). Чистота, определенная методом газовой хроматографии, 99,9%.

Технический стирол промывали четыре раза в делительной воронке 5%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Высушивали над CaCl_2 и перед перегонкой в вакууме — над металлическим натрием ($n_D^{20} = 1,5470$, $d_4^{20} = 0,9060$). Чистота стирола, определенная методом газовой хроматографии, 99,8%.

Синтез, очистка и высушивание катализаторов, растворителей, инертного газа (аргон) описаны ранее [6].

* Работа проводилась под руководством чл.-корр. АН ЭССР О. Киррета.

Реакцию сополимеризации проводили в запаянных ампулах, в атмосфере аргона. В ампулу загружали 0,04 ммоль титанового компонента катализатора, прибавляли 15 мл растворителя (дихлорэтан или толуол), добавляли 0,4 ммоль алюминиевого компонента катализатора и смесь мономеров. Реакцию обрывали высаживанием полимеров в спирт (этиловый или метиловый). Полимеры промывали 1%-ным раствором HCl, водой и спиртом, переосаждали и высушивали в вакууме при 40°. Определяли удельную вязкость, растворимость в различных углеводородах, элементарный состав и температуру плавления полимеров.

Обсуждение результатов

Нами было изучено каталитическое действие следующих растворимых в углеводородах комплексов: $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_3\text{Al}$, $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$, $\text{CrTiOCl} + \text{R}_3\text{Al}$ и $\text{CrTiOCl} + \text{R}_2\text{AlCl}$. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

Реакция сополимеризации протекает лишь под действием комплексов $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$ и $\text{CrTiOCl} + \text{R}_2\text{AlCl}$, т. е. на катализаторах, содержащих диалкилалюминийхлорид. Каталитические системы, содержащие R_3Al , не инициируют сополимеризацию стирола и *n*-бутилвинилового эфира, а также реакцию гомополимеризации отдельных мономеров. Под действием одного R_2AlCl при любом составе смеси мономеров образуется лишь гомополимер *n*-бутилвинилового эфира.

При низких температурах (—78°) образуются белые, эластичные, немного липкие сополимеры с удельной вязкостью в пределах 0,4. С повышением температуры реакции молекулярный вес сополимеров сни-

Таблица 1

Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола на каталитических комплексах бисциклопентадиенилтитандихлорида с алкилами алюминия

Состав исходной смеси, мол. %		Алюминиевый компонент катализатора	Растворитель	Температура реакции, °C	Выход, %	$\eta_{\text{уд}}$	Состав сополимера, мол. %	
стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир						стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₃ AlCl	Толуол	—78	—	—	—	—
77,0	23,0	То же	"	—78	—	—	—	—
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₂ AlCl	"	—78	3,7	0,354	5,0	95,0
64,8	35,2	То же	"	—78	28,0	0,225	5,2	94,8
77,0	23,0	" "	"	—78	12,5	0,379	6,0	94,0
52,7	47,3	" "	"	+20	21,4	0,117	4,5	95,5
64,9	35,1	" "	"	+20	28,4	0,157	5,7	94,3
80,3	19,7	" "	"	+20	17,5	0,089	6,7	93,3
27,1	72,9	" "	Дихлорэтан	—30	63,5	0,0788	0,5	99,5
52,8	47,2	" "	"	—30	35,2	0,090	7,0	93,0
77,0	23,0	" "	"	—30	32,0	0,134	24,5	75,5
52,7	47,3	" *"	Толуол	—78	33,6	0,145	—	100
88,7	11,3	" *"	"	—78	2,21	—	—	100
80,3	19,7	" *"	"	+20	17,7	0,089	—	100
88,7	11,3	" *"	"	+20	5,5	—	—	100

Примечание. Время сополимеризации 24 ч. Звездочка означает проведение реакции без титанового компонента.

Таблица 2

Сополимеризация *n*-бутилвинилового эфира и стирола на каталитических комплексах циклопентаденилтитаноксихлорида с алкилами алюминия

Состав исходной смеси, мол. %		Алюминиевый компонент катализатора	Растворитель	Температура, °C	Выход, %	$\eta_{уд}$	Состав сополимера, мол. %	
стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир						стирол	<i>n</i> -бутилвиниловый эфир
52,8	47,2	(<i>i</i> Bu) ₃ Al	Толуол	-78	—	—	—	—
77,0	23,0	(<i>i</i> Bu) ₃ Al	"	-78	—	—	—	—
27,1	72,9	(<i>i</i> Bu) ₂ AlCl	"	-78	29,0	0,227	2,2	97,8
52,8	47,2	То же	"	-78	48,0	0,354	6,2	93,8
77,2	22,8	" "	"	-78	28,4	0,191	6,3	93,7
52,7	47,3	" "	"	+20	11,9	0,117	4,7	95,3
64,9	35,1	" "	"	+20	16,2	0,200	5,5	94,5
77,2	22,8	" "	"	+20	19,0	0,120	6,4	93,6
27,1	72,9	" "	Дихлорэтан	-30	60,2	0,090	0,6	99,4
52,7	47,3	" "	"	-30	30,4	0,101	6,5	93,5
77,0	23,0	" "	"	-30	30,0	0,150	15,0	85,0

Примечание. Время сополимеризации 24 ч.

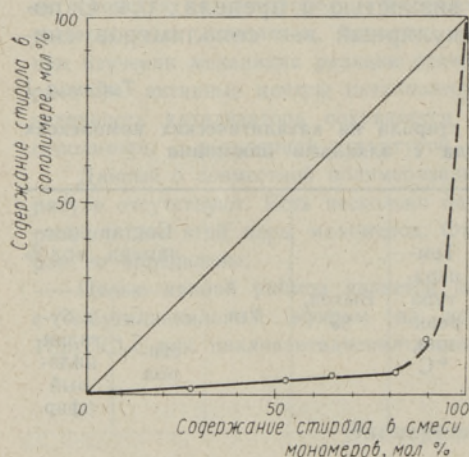


Рис. 1. Зависимость состава сополимера *n*-бутилвинилового эфира и стирола от состава исходной смеси мономеров:

Катализатор $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Et})_2\text{AlCl}$; температура +20°.

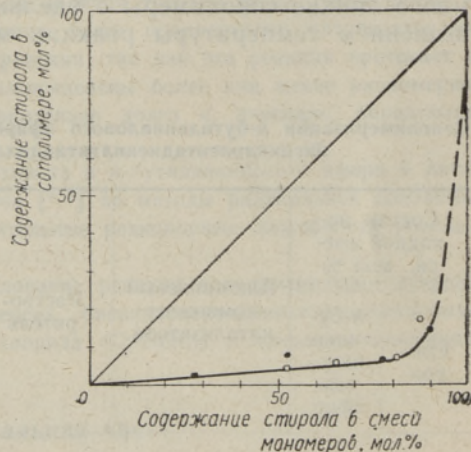


Рис. 2. Зависимость состава сополимера *n*-бутилвинилового эфира и стирола от состава исходной смеси мономеров:

Катализатор $\text{CpTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$; (●) — температура -78°; (○) — температура +20°.

жается. При +20° образуются жидкие сополимеры с удельной вязкостью в пределах 0,1.

Сополимеры растворяются в ароматических углеводородах и в хлоралканах.

Очень важным моментом при изучении реакции сополимеризации является определение относительных активностей мономеров.

Зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в ис-

ходной смеси изучалась при проведении реакции сополимеризации до небольших степеней превращения (до 15%) при температурах $+20$ и -78° в толуоле. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров изображена на рис. 1 и 2.

Состав сополимера зависит только от состава исходной смеси мономеров. При любых соотношениях мономеров *n*-бутилвиниловый эфир является более активным мономером.

Поскольку составы сополимеров, полученных на катализаторах, содержащих Cr_2TiCl_2 или CrTiOCl , одинаковы, можно предположить, что механизм действия обеих каталитических систем один и тот же.

Константы сополимеризации, характеризующие относительные реакционные способности данной пары мономеров, были рассчитаны на основе состава сополимеров по уравнению Майо и Льюиса [7].

Для расчета констант имеется несколько методов. Мы использовали метод Файнмана и Росса [8]. Результаты графического определения констант сополимеризации пары мономеров *n*-бутилвиниловый эфир—стирол приведены на рис. 3.

Числовые значения найденных нами констант сополимеризации приведены в табл. 3.

Относительные активности мономеров, определенные расчетом, также указывают на большую реакционную способность *n*-бутилвинилового эфира. Константы сополимеризации (r_1 , r_2) мало зависят от изменения температуры реакции в пределах от -78 до $+20^\circ$.

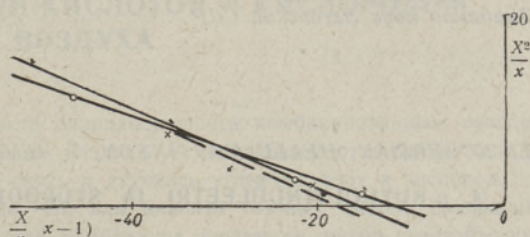


Рис. 3. Графическое определение констант сополимеризации пары *n*-бутилвиниловый эфир—стирол.

Таблица 3

Константы относительных активностей сополимеризации пары *n*-бутилвиниловый эфир—стирол

Катализатор	Температура, °C	r_1 (для <i>n</i> -бутилвинилового эфира)	r_2 (для стирола)
$\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	$+20$	$14,4 \pm 0,4$	$0,34 \pm 0,03$
$\text{CrTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	$+20$	$17,0 \pm 0,4$	$0,40 \pm 0,40$
$\text{CrTiOCl} + (\text{Et})_2\text{AlCl}$	-78	$18,0 \pm 0,5$	$0,44 \pm 0,07$

Состав каталитического комплекса мало влияет на величины r_1 и r_2 . Можно предположить, что, несмотря на разницу в структурах, бисциклопентадиенилтитандихлорид и цикlopентадиенилтитаноксихлорид образуют с алкилами алюминия однотипные ионные комплексы и механизм сополимеризации должен быть одинаковым на обоих комплексах.

Выводы

1. Исследована реакция сополимеризации *n*-бутилвинилового эфира и стирола при участии катализаторов, состоящих из комплексов бисциклопентадиенилтитандихлорида и цикlopентадиенилтитаноксихлорида

с алкилами алюминия. Показано, что катализаторами сополимеризации являются комплексы Cr_2TiCl_2 и CrTiOCl с диалкилалюминийхлоридом.

2. Определены константы сополимеризации пары мономеров *n*-бутилвиниловый эфир—стирол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Overberger G. G., Diachkovsky F. S., Jarovitzky P. A., J. Polymer. Sci., A 2, 4113 (1964).
2. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Angew. Chemie, 71, 205 (1959).
3. Когерман А., Мартинсон Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 50 (1969).
4. Пат. США 2047398, Герм. пат. 540101 (1931); Chem. Zbl., 1, 1448 (1932).
5. Англ. пат. 373643 (1932); Chem. Zbl., 2, 1530 (1932).
6. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 12, № 3, 295 (1963).
7. Mayo F. R., Lewis F. M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
8. Finemann M., Ross S. D., J. Polymer. Sci., 5, 219 (1950).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/IV 1968

AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON, T. JEVSEJEV, A. KONGAS

4. *n*-BUTÜÜLVINÜÜLEETRI JA STÜROOLI KOPOLÜMERISATSIOON

n-Butüülviniüleetri ja stürooli kopolümerisatsiooni katalüsaatoreina kasutati Cr_2TiCl_2 ja CrTiOCl süsivesinikes lahustuvaid komplekse alumiiniumalküülidega. Kopolümeeride saagis oli 10 kuni 70%. Lähtemonomeeride kõikide vahekordade puhul saadud kopolümeerid olid alati rikastunud *n*-butüülviniüleetriga. Määrati kopolümerisatsiooni konstandid: $r_1(n\text{-BVE}) = 14,4 \pm 0,4 \div 18,0 \pm 0,5$ ja $r_2(\text{stürool}) = 0,34 \pm 0,03 \div 0,44 \pm 0,07$.

Kopolümerisatsiooni konstandid ei sõltu märkimisväärselt reaktsiooni temperatuurist ja katalüütilise süsteemi koostisest.

AILI KOGERMAN, HELLE MARTINSON, T. YEVSEYEV, A. KONGAS

4. COPOLYMERIZATION OF *n*-BUTYL VINYL ETHER WITH STYRENE

The hydrocarbon-soluble complexes of Cr_2TiCl_2 and CrTiOCl with aluminium alkyl compounds are used as catalysts of *n*-butylvinyl ether and styrene copolymerization. The copolymers are formed in an amount of 10–70% from monomers. The copolymers obtained from all initial monomers are enriched with *n*-butylvinyl ether.

The rates of copolymerization are: $r_1(\text{for } n\text{-BVE}) = 14.4 \pm 0.4 \div 18.0 \pm 0.5$, $r_2(\text{for styrene}) = 0.34 \pm 0.03 \div 0.44 \pm 0.07$.

It is shown that the copolymerization rates do not depend on the temperature of the reaction or on the composition of the catalyst system.

Е. БОНДАРЬ, А. ФОМИНА, Т. ПЕХК

АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СЛАНЦА- КУКЕРСИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

При окислении органической части сланца-кукерсита комбинированным окислителем — азотной кислотой и кислородом воздуха — получают отходящие газы, содержащие закись и двуокись азота, окись и двуокись углерода, азот и кислород.

Из данных литературы известно, что для анализа газовых смесей, содержащих указанные компоненты в той или иной комбинации, применим метод газовой хроматографии.

Так, Смит с соавторами [1] описывают анализ смеси газов, содержащей азот, закись и окись азота, окись и двуокись углерода, на колонке с набивкой из силикагеля, разделенной на середине длины колонки слоем пятиоксида йода (20 см) и небольшим слоем металлического серебряного порошка.

Шульцевский и Хигучи [2], используя колонку с силикагелем фракции 40—60 меш, при температуре «сухой лед + ацетон» (-72°C) разделили кислород, азот, окись азота и окись углерода, а при комнатной температуре на той же колонке — закись азота и двуокись углерода.

Кириакосом и Бурдом [3] описано разделение водорода, азота, кислорода, метана и окиси углерода на 5-метровой колонке с молекулярным ситом Линде 5А при температуре 100° .

Для анализа газообразных продуктов нитрования бутана в паровой фазе, содержащих окись и двуокись азота, углекислый газ и следы окиси углерода, Бети и Адамс [4] также использовали метод газовой хроматографии. Они применяли при этом две колонки: флоропак + сквалан и активированный уголь + сквалан.

Более новые данные о разделении окислов азота приводятся в работе Тревелла [5].

На основании данных литературы можно было заключить, что для анализа компонентного состава газовой смеси с учетом конструктивных возможностей хроматографа вполне применим газохроматографический метод.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения отечественного хроматографа УХ-1 для анализа сложной газовой смеси, получающейся в качестве отходящих газов при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха.

Анализ отходящих газов представляет собой комбинированный метод, состоящий из определения двуокиси азота колбовым методом [3] и анализа смеси — кислород, азот, окись и двуокись углерода, закись азота — методом газовой хроматографии.

Из штуцера на газоотводящей трубе установки по окислению органической части сланца-кукерсита отбирают одновременно две пробы: одну — для анализа на двуокись азота, другую — для анализа на газовом хроматографе. Пробу для анализа на хроматографе отбирают в предварительно эвакуированный резиновый баллон с краном, который затем выдерживают в течение нескольких часов в холодильной камере при температуре -15° . Этим газовая проба освобождается от двуокиси азота, которая при -11° затвердевает.

Свободная от газообразной двуокиси азота проба на холоду перекачивается в эвакуированный резиновый баллон и анализируется на газовом хроматографе. Перед впуском в хроматограф газовая смесь осушается пятиокисью фосфора.

Работа проводилась на хроматографе УХ-1 Выпускского завода газоанализаторов, снабженном вращающимся дозирующим краном с ручным управлением (рис. 1) вместо оригинального устройства для впуска пробы с помощью шприца. Хроматограф имеет детектор — ячейку теплопроводности с вольфрамовыми термосопротивлениями.

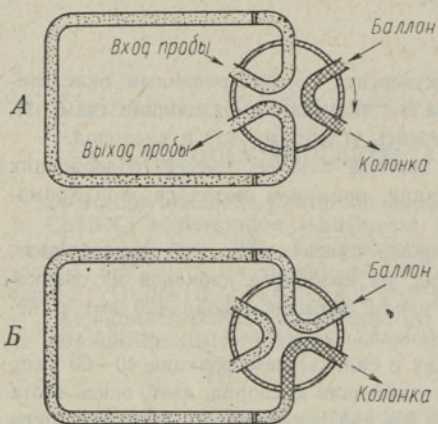


Рис. 1. Схема потока газа во вращающемся дозирующем кране с ручным управлением:

А — выход петлеобразной трубки дозатора соединен с воздухом; Б — в петлеобразную трубку входит поток газа-носителя.

Для разделения смеси газов были использованы две соединенные последовательно колонки, из которых первая может работать автономно.

I колонка — для разделения двуокиси углерода и закиси азота. Ее длина 4 м, диаметр 6 мм. Неподвижная фаза — активированный уголь марки СКТ, фракции 0,16—0,20 мм с добавкой 1,5—2,0% сквалана. II колонка — для разделения кислорода, азота и окиси углерода. Длина 1,5 м, диаметр 6 мм. Неподвижная фаза — цеолит СаА (Горьковская опытная база ВНИИНП), фракции 30—60 меш, активированный в вакууме при 180° в течение 24 ч. После заполнения колонка тренировалась при 200° в течение 20 ч в слабом токе газа-носителя (10—20 мл/мин).

Газ-носитель гелий осушался перед впуском в колонку системой осушителей (хлористый кальций, цеолит NaA). Рабочая температура 45° . Скорость гелия, измеренная мыльно-пленочным счетчиком, при последовательной работе I и II колонок — 30 мл/мин, при работе I колонки — 50 мл/мин. Давление на входе — $3,9 \text{ кгс/см}^2$, на выходе — атмосферное.

Во время впуска пробы колонки были соединены последовательно. После выхода пиков кислорода, азота и окиси углерода хроматограф переключали на работу I колонки, которая разделяла двуокись углерода и закись азота.

Времена удерживания, удерживаемые объемы и относительные удерживаемые объемы разделяемых газов приведены в табл. 1.

После снятия хроматограммы площадь под пиками планиметрировалась, и по калибровочным кривым рассчитывалось процентное содержание компонентов в смеси, не содержащей двуокиси азота. Затем рас-

Таблица 1

Основные элюационные характеристики газовых компонентов

Колонка	Газовые компоненты	Скорость газа-носителя, мл/мин	Время удерживания, мин	Удерживаемый объем, мл	Относительный удерживаемый объем *
II	O ₂	30	12,8	360	1,000
	N ₂	30	13,8	414	1,150
	CO	30	32,5	975	2,704
I	CO ₂	50	42,5	2125	5,920
	N ₂ O	50	52,2	2610	7,250

* Относительный удерживаемый объем кислорода принят за единицу.

Таблица 2

Результаты анализов контрольных смесей газов

Газовые компоненты	Смесь I, %			Смесь II, %			Смесь III, %		
	Эталонный состав	Результат анализа	Абсолютная ошибка	Эталонный состав	Результат анализа	Абсолютная ошибка	Эталонный состав	Результат анализа	Абсолютная ошибка
O ₂	20,6	21,0	+0,4	19,3	18,9	-0,4	19,0	18,8	+0,2
N ₂	74,6	74,8	+0,2	69,8	70,0	+0,2	68,7	68,8	+0,1
CO	—	—	—	—	—	—	1,63	1,6	-0,03
CO ₂	—	—	—	6,4	6,2	-0,2	6,26	6,3	+0,04
N ₂ O	4,8	4,6	-0,2	4,5	4,4	-0,1	4,41	4,3	-0,11
Σ	100,0	100,4	+0,4	100,0	99,5	-0,5	100,0	99,8	-0,2

Таблица 3

Результаты анализов отходящих газов, получаемых при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха

Газовые компоненты	Содержание, %				
	Номер опыта				
	140	146a	148	150	163
O ₂	12,7	14,8	16,5	12,5	6,3
N ₂	74,6	76,0	77,2	77,0	41,3
CO	0,6	0,6	0,2	0,8	6,2
CO ₂	6,8	5,1	4,0	7,1	35,8
N ₂ O	1,2	1,1	0,6	1,7	9,7
NO ₂	4,1	2,4	1,5	0,9	0,7
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

считывался процентный состав газовой пробы с учетом содержащейся в ней двуокиси азота.

Для калибровки по азоту и кислороду использовали атмосферный воздух, содержащий постоянное количество азота и кислорода. Окись углерода для калибровки была получена по методу Руппа [7]. Дву-

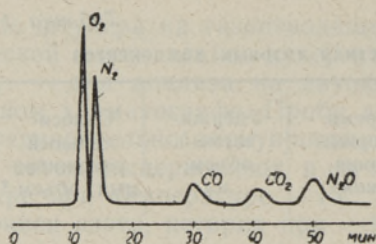


Рис. 2. Хроматограмма контрольной смеси.

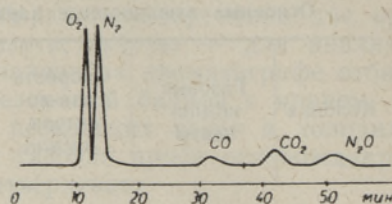


Рис. 3. Типичная хроматограмма смеси отходящих газов.

окись углерода и закись азота отбирали из баллонов. При расчете учитывалось содержание в них азота и кислорода.

Были составлены и проанализированы контрольные смеси, близкие по составу к отходящим газам, получающимся при окислении органической части сланца-кукерсита (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты анализов некоторых проб отходящих газов, взятых из опытов с различными режимами окисления.

Типичные хроматограммы контрольной смеси и отходящих газов приведены на рис. 2 и 3.

Выводы

1. По результатам опытов можно заключить, что для анализа отходящих газов, получающихся при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха, применим метод газовой хроматографии (газоадсорбционный).

2. Разработанный метод анализа газовых смесей имеет хорошую воспроизводимость результатов, позволяет работать с небольшими пробами. Продолжительность анализа сравнительно невелика. Аппаратура удобна в работе. Поэтому данный метод можно рекомендовать для анализа газовых смесей, аналогичных по составу анализированным в данной работе.

3. Для анализа могут быть использованы с некоторыми изменениями отечественные хроматографы, в том числе и УХ-1 Выруского завода газоанализаторов (Эстонская ССР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith R. N., Swinehart J., Lesnini D. G., *Analyt. Chem.*, **30**, 1217 (1958).
2. Szulczewski D. H., Higuchi T., *Analyt. Chem.*, **29**, 1541 (1957).
3. Kyriacos G., Boord C. E., *Anal. Chem.*, **29**, 787 (1957).
4. Bethea R. M., Adams F. S., *J. Chromatogr.*, **10**, No. 2 (1963).
5. Trowell I. M., *Analyt. Chem.*, **37**, 1152 (1965).
6. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата, под ред. Б. В. Михальчука, М., 1955.
7. Rupp, *Chemiker-Ztg*, **32**, 983 (1908); *Z. Elektrochem.*, **15**, 506 (1909).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/V 1968

J. BONDAR, A. FOMINA, T. PEHK

PÕLEVKIVI ORGAANILISE OSA LÄMMASTIKHAPPE JA ÕHUHAPNIKUGA OKSÜDEERIMISEL ERALDUVATE GAASIDE SEGU ANALÜÜS

Esitatakse O_2 , N_2 , CO , CO_2 , N_2O , NO_2 sisaldavate gaasisegude kvantitatiivse analüüsi meetod. NO_2 määramiseks kasutati kolvimeetodit. Ülejäänud komponentide segu, millest eelnevalt väljakülmutamise teel oli eraldatud NO_2 , analüüsiti gaasikromatograafi YX-1 abil.

Laboratoorselt valmistatud gaaside etaloonsegude ja põlevkivi orgaanilise osa lämmastikhappe ja õhuhapnikuga oksüdeerimisel eralduvate gaasisegude analüüsid näitasid, et kasutatud meetod annab rahuldavaid tulemusi. Teda võib kasutada analoogiliste gaasisegude kvantitatiivseks analüüsimiseks.

Y. BONDAR, A. FOMINA, T. PEHK

ANALYSIS OF GAS MIXTURES FORMED AT THE OXIDATION OF THE ORGANIC CONSTITUENT OF OIL SHALE KUKERSITE WITH NITRIC ACID AND ATMOSPHERIC OXYGEN

A method of analysis of gas mixtures containing oxygen, nitrogen, carbon oxide, carbon dioxide, nitrous oxide, and nitrogen dioxide has been worked out. The flask method has been used for nitrogen dioxide determination. The gas mixture, set free from nitrogen dioxide by freezing, and containing oxygen, nitrogen, carbon oxide, carbon dioxide, and nitrous oxide, has been analysed by means of gas-solid chromatography. For this purpose, the gas-chromatograph YX-1 has been used. The analysis of the gas mixtures prepared in laboratory and of waste gases resulting from an oxidation of the organic constituent of oil shale kukersite with nitric acid and atmospheric oxygen showed that the method yields satisfactory results and might be utilized for an analysis of gas mixtures with a similar composition.

К. ЛЭЭТС, АВО КОГЕРМАН

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОНА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТЕРПЕНОИДНЫЕ РАДИКАЛЫ

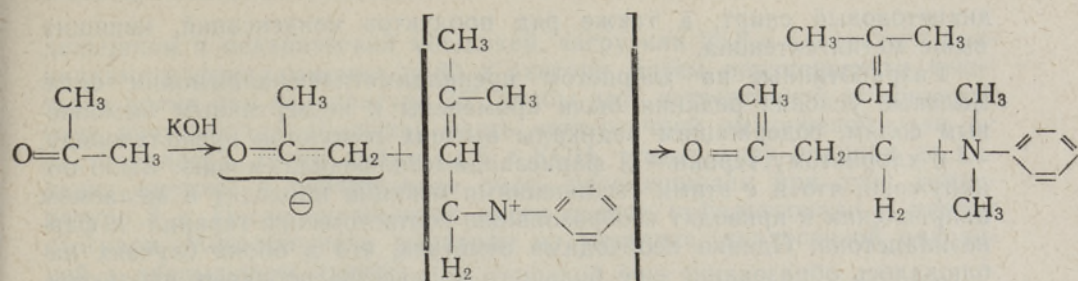
Ранее нами описан способ получения геранил- и фарнезилацетона, а также метилгептенона алкилированием ацетоуксусного эфира соответственно хлористым геранил-, фарнезил- и пренилдиметилфениламмонием [1, 2]. Последние соединения были получены действием диметиланилина на соответствующие фракции теломера изопрена с его гидрохлоридами [3].

В настоящей работе исследовалась возможность алкилирования ацетона терпеноидными четвертичными аммониевыми солями для осуществления непосредственного синтеза терпеноидных кетонов.

Хотя в литературе известны обменные реакции некоторых типов четвертичных аммониевых солей со спиртами [4], сложными [5] и простыми [6] эфирами, а также с сернистыми [7] и азотистыми [8] соединениями, до сих пор остаются не описанными их реакции с кетонами, приводящие к образованию продуктов С-алкилирования кетонов. Поэтому выяснение возможностей осуществления такой реакции представляет также и большой теоретический интерес.

Первоначальными опытами было выяснено, что при взаимодействии хлористого пренилдиметилфениламмония с ацетоном не происходит заметной реакции даже при длительном нагревании при температуре кипения ацетона. В автоклаве при температуре термического расщепления четвертичных аммониевых солей данного типа (110° С) [3] был получен продукт, не содержащий метилгептенона. Мы испытали также взаимодействие изобутилата пренилдиметилфениламмония с ацетоном, но оказалось, что реакция в этих условиях ведет к получению пренилизобутилового эфира. Известно [9], что карбонильные соединения в присутствии сильных оснований способны частично отщеплять протон от метиловой группы, находящейся в α -положении, что приводит к образованию енолят аниона. По такому механизму протекают, например, альдольные реакции, а также алкилирование высокозамещенных кетонов по способу Халлера—Бауэра. Это навело нас на мысль испытать взаимодействие хлористого пренилдиметилфениламмония с ацетоном в присутствии едкого кали, чтобы выяснить, может ли образовавшийся карбанион выступить в качестве нуклеофильного агента.

Оказалось, что в этих условиях реакция действительно проходит в желаемом направлении и ведет к получению метилгептенона:



В дальнейшем был проведен ряд опытов с целью выяснения зависимости выхода метилгептенона от количеств применяемой щелочи и ацетона и от температурного фактора реакции. Кроме едкого кали, было испытано также действие других щелочных агентов. Данные опытов представлены в таблице.

Зависимость выхода метилгептенона от условий реакций

хлористого пренилди- метилфе- ниламмония	Загружено, г		Темпера- тура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход метилгептенона	
	ацетона	щелочного агента			г	%
12,8	40	—	56	6	—	—
12,8	40	—	115	2	—	—
12,8	40	KOH 2,5	115	2	1,8	28,5
12,8	80	KOH 5	115	3	2,0	32
12,8	40	KOH 1	115	3	—	—
12,8	20	KOH 2,5	115	2	1,5	24
12,8	40	KOH 3	56	5	1,55	25
12,8	40	NaOH 4	115	2	1,7	27
12,8	40	NaOC ₆ H ₅ 5,7	115	2	*	—
12,8	40	NaOiBu 4,25	115	2	**	—
12,8	40	Ca(OH) ₂ 3,5	115	2	—	—

* Образовался пренилфениловый эфир.

** Образовался пренилнбутиловый эфир.

Из данных опытов видно, что метилгептенон образуется в присутствии как едкого кали, так и едкого натра, примененных в количествах, эквивалентных содержащемуся в хлористом пренилдиметилфениламмонии хлору, причем выходы метилгептенона почти равны. Выяснилось также, что применяемые температурные пределы данной реакции довольно широкие. Выход метилгептенона существенно не изменяется в пределах от 56 до 115°. Реакция не проходит в желаемом направлении в присутствии гидроокиси кальция — соединения, являющегося катализатором при образовании диацетонового спирта из ацетона [10]. При применении в качестве катализатора фенолята натрия, отличного мягкого катализатора реакции конденсации цитраля с ацетоном [11], вместо метилгептенона был получен пренилфениловый эфир.

Однако выяснилось, что реакция алкилирования ацетона хлористым пренилдиметилфениламмонием не протекает в однозначном направлении, а во всех случаях сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов. С помощью газохроматографического анализа в продуктах реакции, кроме метилгептенона, был обнаружен

диацетоновый спирт, а также ряд продуктов конденсаций, кипящих выше метилгептенона.

Разработанные на хлористом пренилдиметилфениламмонии оптимальные условия реакции были применены к четвертичным аммониевым солям, содержащим радикалы высших гомологов пренилхлорида, — к хлористому геранил- и фарнезилдиметилфениламмонiu. Было обнаружено, что и с этими соединениями реакции проходят в желаемом направлении и приводят к образованию соответственно геранил- и фарнезилацетона. Однако необходимо отметить, что в обоих случаях наблюдалось образование еще большего количества побочных продуктов, чем в случае метилгептенона. При вакуумной перегонке сырого продукта реакции хлористого геранилдиметилфениламмония с ацетоном была выделена фракция геранилацетона, содержащая 78% целевого продукта. Из хлористого фарнезилдиметилфениламмония была получена фракция фарнезилацетона с содержанием 53% целевого продукта.

В итоге можно заключить, что разработанным способом геранил- и фарнезилацетон получаютс значительнo более загрязненными побочными продуктами кетонного характера, чем по описанному нами ранее способу [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные четвертичные соли — хлористые пренил-, геранил- и фарнезилдиметилфениламмоний — получили по ранее описанным методикам [3].

1. Алкилирование ацетона хлористым пренилдиметилфениламмонием

а. При температуре термического разложения четвертичной аммониевой соли

Хлористый пренилдиметилфениламмоний растворяется в ацетоне. Соответствующие каждому опыту количества ацетона и щелочного агента приведены в таблице.

Суспензию загрузили в лабораторный автоклав (емкостью 250 мл, из нержавеющей стали, снабженный вращательным и нагревающими устройствами) и добавили безводную щелочь. Для лучшего перемешивания в автоклав загрузили стеклянные шарики, затем автоклав закрыли и нагревали при вращении в течение определенного времени (2—3 ч). После охлаждения автоклав разгрузили, осадок отфильтровали промыванием небольшим количеством ацетона. Затем отогнали избыток ацетона. Остаток влили в охлажденный 5%-ный раствор HCl (чтобы удалить диметиланилин) и перемешивали 5 мин. Органический слой отделили, а водный несколько раз экстрагировали эфиром, эфирную вытяжку соединили с органическим слоем, промыли до нейтральной реакции и высушили над $MgSO_4$. Эфир отогнали и остаток перегнали в вакууме. Были получены три фракции: 1) т. кип. 35—60° (15 мл), 2) т. кип. 60—75° (15 мл), 3) т. кип. 75—105° (15 мл). Во всех фракциях определили содержание метилгептенона газохроматографическим методом, используя в качестве эталона образец метилгептенона, синтезированный известным в литературе способом [12], исходя из изопрена.

б. При температуре кипения ацетона

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холо-

дильником и механической мешалкой, загрузили 25,8 г хлористого геранилдиметилфениламмония и 80 г ацетона, затем перемешивали некоторое время при температуре 35°, чтобы дать четвертичной аммониевой соли раствориться (большая часть четвертичной аммониевой соли не растворилась). Затем добавили 6 г КОН, температуру подняли до кипения ацетона и реакционную смесь перемешивали при этой температуре 5 ч. После охлаждения смеси осадок отфильтровали и ацетон отогнали. Метилгептенон выделили по методике, аналогичной описанной в предыдущем пункте.

2. Получение геранилацетона

Для получения геранилацетона провели два опыта по методикам 1а и 1б, аналогичным примененным при получении метилгептенона.

По методике 1а из 14,7 г хлористого геранилдиметилфениламмония, 5 г КОН и 10 г ацетона было получено нагреванием при 110° в автоклаве 2,7 г фракции геранилацетона с т. кип. 85—100° (2 мм), в которой содержалось 78% геранилацетона. Выход геранилацетона 2,1 г (31%).

По методике 1б из 14,7 г хлористого геранилдиметилфениламмония, 3 г КОН и 50 г ацетона получено 2,95 г фракции геранилацетона с т. кип. 85—105° (3 мм). Выход геранилацетона 1,95 г (29%).

3. Получение фарнезилацетона

Из 18,1 г хлористого фарнезилдиметилфениламмония (с содержанием Cl 5,80%), 50 г ацетона и 4 г КОН было получено по методике 1а 3,2 г фракции фарнезилацетона с т. кип. 115—129° (1 мм), в которой, по данным анализа, содержалось 53% фарнезилацетона. Выход фарнезилацетона 1,7 г (21%).

4. Методика газохроматографического анализа

Анализы были проведены на газовом хроматографе «Хром-1» производства фирмы «Лабораторне Пристроя» ЧССР. Применяли колонки, заполненные полиэтиленгликолем 4000, нанесенным в количестве 5% на твердый адсорбент хромосорб W. Для анализа фракций метилгептенона и геранилацетона применялась колонка длиной 7 м, а для фарнезилацетона — 2,5 м. В качестве газа-носителя применялся аргон, подаваемый со скоростью 10 мл/мин. Количество пробы 0,1 мкл. Рабочая температура при анализе метилгептенона 110°, геранилацетона 160° и фарнезилацетона 180°.

Выводы

1. Впервые изучена реакция алкилирования ацетона четвертичными аммониевыми солями, содержащими терпеноидные радикалы аллильного типа.

2. Найдено, что реакция происходит под каталитическим влиянием едких щелочей.

3. Разработан новый способ получения метилгептенона, геранил- и фарнезилацетона.

4. Обнаружено, что реакция сопровождается образованием ряда побочных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Когерман А. П., Авт. свид. СССР, № 184267, 1966; Бюлл. изобр., № 15 (1966).
2. Лээтс К. В., Когерман А. П., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 33 (1969).
3. Лээтс К. В., ЖОХ, 31, 1869 (1961).
4. Сеткина В. Н., Курсанов Д. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 228 (1948).
5. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 274 (1949).
6. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н., Докл. АН СССР, 65, 847 (1949).
7. Snyder H., Speck R., J. Am. Chem. Soc., 61, 2895 (1939).
8. Rodionov V. M., Bull. Soc. chim. France, 39, 305 (1926).
9. Беккер В. К., Введение в электронную теорию органических реакций, М., «Мир», 1965, с. 284.
10. Амер. пат. 1550792; СА, 20, 51 (1926).
11. Чехосл. пат. 85207 (1955); СА, 50, 1078 (1956).
12. Чехосл. пат. 112243 (1964); СА, 62, 13049 (1965).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
31/X 1968

К. LAATS, AVO KOGERMAN

ATSETOONI ALKÜÜLIMINE TERPENOIDSEID RADIKAALE SISALDAVATE KVATERNAARSETE AMMOONIUMSOOLADEGA

Uuriti atsetooni C-alküülimisvõimalust kvaternaarse te ammoniumsoolade prenüül-, geranüül- ja farnesüüldimetüülfenüülammooniumkloriididega. Leiti, et reaktsioon toimub sõõbeleeliste juuresolekul ja et tekkivate terpenoidsete ketoonide saagis ei muutu oluliselt temperatuurivahemikus 56—115°C. Paralleelselt põhiproduktiga tekib mitmeid kõrvalprodukte.

К. LAATS, AVO KOGERMAN

ALKYLATION OF ACETONE WITH QUATERNARY AMMONIUM SALTS CONTAINING TERPENOIC RADICALS

C-alkylation of acetone with prenyl-, geranyl- and farnesyl-dimethyl ammonium chlorides have been studied. It has been found that the reaction occurs in the presence of caustic alkalis as catalysts. The yields of terpenoic ketones are similar in the temperature range from 56° to 115°C. The reaction is accompanied by the formation of a number of by-products.

Х. ПАЛЬМРЕ

О МИКРОЭЛЕМЕНТАХ В ПИРИТОВЫХ И МАРКАЗИТОВЫХ КРИСТАЛЛАХ И КОНКРЕЦИЯХ ПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ

О составе микроэлементов в сульфидных минералах осадочных пород имеется мало сведений. Все известные материалы о распространении и концентрации микроэлементов в сульфидах железа изложены в работах К. Краускопфа (1955), Флейшера (Fleischer, 1955), Н. Страхова (1956), И. Гинзбурга (1957, 1960), Ярковского (Jarkovsky, 1964), Э. Дегенса (1967) и др. До настоящего времени имеется очень мало данных о распространении микроэлементов сульфидных минералов и конкреций в палеозойских отложениях Эстонской ССР. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в том, чтобы представить некоторые данные о наличии и характере распространения элементов кобальта, никеля, мышьяка, свинца, цинка, меди, молибдена и марганца в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях, встречающихся в нижнекембрийских, ордовикских и силурийских отложениях Эстонии.

Образцы сульфидных минералов, кристаллы пирита и марказита, а также пиритовые и марказитовые конкреции отбирались по профилям обнажений с учетом их геологического положения и характера вмещающих пород. Помимо того, отдельные пробы были взяты из нескольких буровых скважин. В лаборатории собранный материал промывался разбавленной соляной кислотой для удаления посторонних примесей с поверхности кристаллов и конкреций. Пробы измельчались и из них под бинокулярным микроскопом отбирались для изучения мономинеральные фракции (более 1000 проб). Определение микроэлементов производилось в лаборатории спектрального анализа Института геологии АН ЭССР.

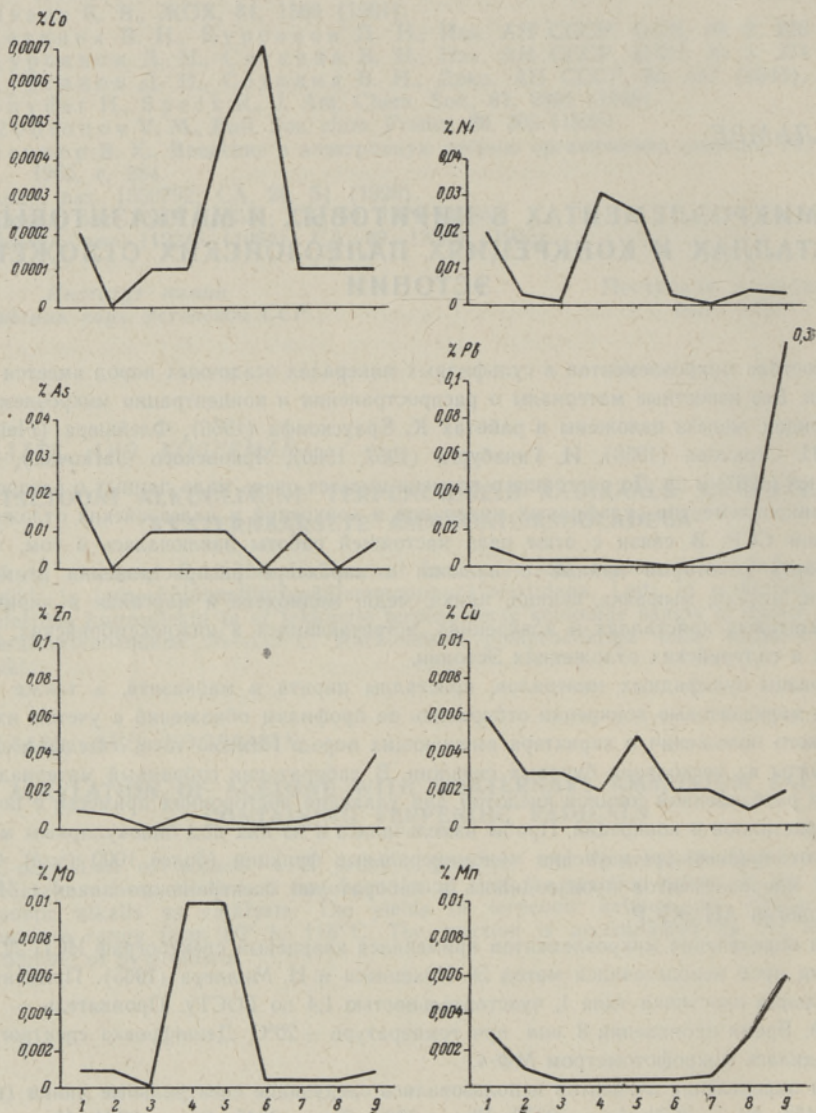
Для определения микроэлементов применялся кварцевый спектрограф ИСП-22. При сжигании проб использовался метод Э. Иоханнеса и Н. Миллера (1965). Применялись спектральные пластинки типа I, чувствительностью 1,4 по ГОСТу. Проявитель — стандартный. Время проявления 8 мин при температуре $+20^{\circ}\text{C}$. Дешифровка спектрограмм производилась микрофотометром МФ-4.

Для определения элементов использовались следующие спектральные линии (в Å): Co — 3454; Ni — 3050; As — 2350; Pb — 2833; Zn — 3345; Cu — 3274; Mo — 3170; Mn — 2803.

Спектральные анализы выполнены в основном химиком-спектроскопистом Х. Пальцером.

В пределах отдельных стратиграфических единиц выделены пирито-марказитовые кристаллы и конкреции, для которых вычислены средние содержания микроэлементов, определенные как средние арифметические из общего числа анализов проб. При этом предполагалось, что исследуемые минералы не содержат данного элемента в том случае, если последний не обнаружен количественным спектральным анализом.

Средние содержания элементов в кристаллах и конкрециях пирита и марказита, встречающихся в отложениях кембрия, ордовика и силура Эстонии, приведены в таблице и графически интерпретированы на рисунке.



Среднее содержание микроэлементов в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях в осадочных породах.

1 — глины; 2 — кварцевые песчаники; 3 — пиритовый слой; 4 — диктионитовый сланец; 5 — глауконитовая глина; 6 — мергелистые известняки; 7 — известняки; 8 — доломиты; 9 — трещиноватые доломиты и известняки.

Упомянутые сульфидные образования сформировались в нижнекембрийских глинах и песчаниках, ордовикских и силурийских известняках, мергелистых известняках, мергелях и доломитах во время преобразования осадка в процессе диагенеза.

Среднее содержание Co, Ni, As, Pb, Zn, Cu, Mo, Mn в конкрециях и кристаллах пирита и марказита, %

Геологический возраст, горизонт, свита	Характер проб	Число проб	Co	Ni	As	Pb	Zn	Cu	Mo	Mn
Н. кембрий, пиритаская свита, глины										
Мийдурашна	Конкреции	69	Не обнар.	0,0221	0,0208	0,00183	0,0194	0,0072	0,001	0,001
Какумяз	"	66	0,00021	0,0036	0,0287	0,0174	0,0231	0,0055	0,001	0,0032
Савиранна	"	20	Не обнар.	0,0135	0,0262	0,0165	0,017	0,008	0,001	0,0063
Н. кембрий, тискреская свита, песчанники										
Тюрисалу	Кристаллы	44	Не обнар.	0,008	Не обнар.	0,0017	0,0188	0,0036	0,0016	0,0011
Раннамыйза	"	41	" "	0,002	" "	0,004	0,010	0,0016	0,001	0,0008
Лээтсе	"	8	" "	0,0025	" "	0,0026	0,010	0,0020	0,001	0,0016
Ижора (Ленингр. обл.)	"	6	0,0002	0,004	0,014	0,0021	0,013	0,0087	0,001	0,00165
Н. ордовик, пакерортский горизонт, пиритовый слой										
Скважина Тоолсе	Конкреции	12	0,0001	0,001	0,01	0,005	—	0,008	0,005	0,0003
Н. ордовик, тюрисалуская пачка, диктионемовый сланец										
Маарду, карьер 1	"	10	0,0001	0,049	0,01	0,005	0,027	0,005	0,017	0,0005
Маарду, карьер 2	"	10	0,0001	0,039	0,01	0,0057	0,029	0,0012	0,0031	0,0005
Сака, штольня	"	15	0,0001	0,037	0,01	0,007	0,012	0,003	0,001	0,0005
Тюрисалу, обнажение	"	12	0,0001	0,004	0,01	0,005	0,006	0,002	0,042	0,0005
Н. ордовик, лээтсеский горизонт, глинистый глауконитовый песчаник										
Тоолсе, скважина	Кристаллы	3	0,0004	0,02	0,01	0,002	0,002	0,11	0,01	0,0005
Маарду, карьер *	"	3	0,0005	0,03	0,01	0,001	0,003	0,0015	0,01	0,0005
Ср. ордовик, ухакусский горизонт, известняки										
Вяо, каменоломня	Конкреции	2	Не обнар.	0,001	Следы	Не обнар.	0,0018	0,0012	Не опр.	0,001
Ихвиский горизонт, мергелистые известняки	Кристаллы	5	0,0005	0,003	0,01	0,001	0,002	0,003	0,001	0,005
Алувере, каменоломня	"	4	0,0001	0,0006	0,01	0,005	0,008	0,002	0,0005	0,0007
В. ордовик, набалаский горизонт, известняки										
Паупа, каменоломня	"	4	0,0001	0,0006	0,01	0,005	0,008	0,002	0,0005	0,0007
Н. ордовик, кундаский горизонт, трещиноватые доломитизированные известняки										
Кунда-Ару, карьер *	"	13	0,0005	0,0013	0,01	0,018	0,0625	0,0024	0,001	0,0036
С. ордовик, кукрузеский горизонт, трещиноватые доломитизированные известняки										
Шахта № 8	"	122	0,0005	0,006	0,0026	0,283	0,0779	0,0043	0,001	0,0145
Сиргала, карьер	"	3	0,0001	0,001	0,01	0,556	0,016	0,0003	0,103	0,0001
Оандуский горизонт	"	43	0,0001	0,0022	0,01	0,105	0,0065	0,0016	0,0014	0,0198
Н. силур, адавереский горизонт, трещиноватые доломиты										
Навести I, обнажение	"	169	0,0001	0,0064	0,0046	0,113	0,148	0,0026	0,0004	0,0004
Навести IV, обнажение	"	88	0,0001	0,0013	0,0056	0,642	0,0369	0,001	0,001	0,001
Саастна, обнажение, мергелистые известняки	"	235	0,0007	0,0013	0,0003	0,0005	0,0027	0,0021	0,0001	0,0056
Яаниский горизонт	"	20	Не обнар.	0,0322	0,0088	0,0079	0,0023	0,0077	0,0001	0,0018
Лихула, скважина	"	7	0,0001	0,0014	Не обнар.	0,0043	0,0126	0,001	0,0001	0,0018
В. силур, каармаский горизонт, доломиты										
Мустьяла, карьер	Конкреции	12	Не обнар.	0,0063	Не обнар.	0,0108	0,0158	0,0024	0,0001	0,0024
Сельгузе, карьер	"	5	0,0001	0,0021	" "	0,0199	0,0184	0,0009	0,0001	0,005
Каугатумаский горизонт										
Охесааре, скважина (гл. 55.05 м)	Кристаллы	1	0,0005	0,001	" "	Не обнар.	0,0017	0,0053	Не опр.	0,001
Охесааре, скважина (гл. 228.3 м)	Конкреции	1	0,0005	0,0006	Следы	0,008	0,0022	0,0012	" "	0,001
Охесааре, скважина (гл. 221.94 м)	Кристаллы	1	Не обнар.	0,0005	"	0,002	0,0024	0,0012	" "	0,001
Охесааре, скважина (гл. 221.95 м)	"	1	" "	0,0006	"	0,008	0,0020	0,0008	" "	0,001

* Во всех пробах содержится много кварца.

В карбонатных породах кристаллы пирита и марказита встречаются в небольших количествах в основном на границах отдельных горизонтов ордовика и силура.

Так как в нижнекембрийских отложениях рассматриваемые кристаллы и конкреции наиболее часто встречаются в самых верхних частях глинистых прослоев нижнего кембрия, особенно в пиритаской свите, можно полагать, что физико-химические условия, кислотность и щелочность осадочной среды в конце нижнего кембрия часто менялись.

Кроме того, в Эстонии пиритовые и марказитовые агрегаты встречаются в тектонически трещиноватых зонах ордовика и силура, но, как показывают более ранние исследования автора (Пальме, 1964, 1967), эти агрегаты образовались, по всей вероятности, в типогенных рудоносных растворах.

Согласно данным И. Гинзбурга (1957), Э. Дегенса (1967) и других авторов, содержание микроэлементов в решетках минералов зависит от строения решеток, радиусов микроэлементов, способности их к изоморфному замещению. Оно различно для разных элементов и минералов и зависит, кроме того, от типа породы.

При сопоставлении содержания микроэлементов в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях, собранных нами из разных горизонтов кембрия, ордовика и силура Эстонии и из разной литологической среды, выявляются особенности концентрации микроэлементов в сульфидных образованиях железа (см. таблицу).

Кобальт. Наиболее часто этот элемент концентрируется в пиритовых и марказитовых конкрециях и кристаллах, образовавшихся среди глин, алевролитов и мергелистых известняков. В нижнекембрийских глинах и алевролитах он встречается только в конкрециях какумягиской пачки, где содержание его достигает $2 \cdot 10^{-4}\%$. В тискреской свите, у Тюрисалу, Раннамыйза и Лээтсе, где пиритовые кристаллы в конкреции включены в алевроитовые прослойки кварцевого песчаника, кобальт отсутствует. В Ленинградской области, в обнажении у реки Ижора, в кристаллах пирита найдено $2 \cdot 10^{-4}\%$ кобальта.

Более постоянно его содержание в кристаллах и конкрециях пирита, встречающихся среди диктионемового сланца ($1 \cdot 10^{-1}\%$).

В глауконитовых глинах лээтсеского горизонта пирит распространяется в виде небольших конкреций и кристаллов, содержащих кобальта до $5 \cdot 10^{-4}\%$.

В кристаллах и конкрециях из известняков кобальта содержится до $1 \cdot 10^{-4}\%$, а из мергелистых известняков и мергелей адавереского горизонта у Саастна — $7 \cdot 10^{-4}\%$ и из мергелистых известняков яаниского горизонта — только $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Кобальт в пиритовых конкрециях из Мустьяла не обнаружен, а в конкрециях из карьера Сельгузе его содержится $1 \cdot 10^{-4}\%$. Довольно низкое ($1 \cdot 10^{-4}\%$) содержание кобальта характерно для пиритовых и марказитовых кристаллов, встречающихся в трещинах и кавернах в районах полиметаллического рудопроявления Северо-Восточной и Центральной Эстонии.

Никель. По сравнению с кобальтом никель распространяется в пиритовых и марказитовых образованиях более равномерно. В пиритовых конкрециях пиритаской свиты нижнего кембрия у Мийдуранна содержание никеля достигает $2,21 \cdot 10^{-2}$, а у Какумяз, где конкреция пирита распространяется среди алевроитов, — только $3,6 \cdot 10^{-3}$.

Кристаллы пирита из кварцевого песчаника нижнего кембрия у Тюрисалу содержат никеля $8 \cdot 10^{-3}\%$, у Раннамыйза, Лээтсе и у реки Ижо-

ра — значительно меньше. Сравнительно много никеля имеется в пиритовых кристаллах и конкрециях, сформировавшихся в диктионемовом сланце тюрисалусской пачки. Так, кристаллы пирита из карьера Маарду содержат никеля $4,9 \cdot 10^{-2}\%$, а из других мест — несколько меньше. В повышенном количестве никель сконцентрирован в кристаллах и конкрециях лээтсеского горизонта нижнего ордовика у Тоолсе и Маарду.

Сравнительно мало никеля в кристаллах и конкрециях пирита и марказита, образовавшихся в карбонатной среде, в известняках, мергелистых известняках и доломитах. В тектонических трещиноватых известняках и доломитах пиритовые кристаллы также содержат сравнительно мало никеля ($1 \cdot 10^{-3}\%$).

Мышьяк. В пиритовых и марказитовых конкрециях из нижнекембрийских глин содержание мышьяка — выше кларковой концентрации, а в кристаллах и конкрециях из нижнекембрийских кварцевых песчаников он ведет себя, как кобальт. Согласно данным Э. Дегенса (1967), можно полагать, что мышьяк в глинах, по-видимому, первоначально накапливается в гидроокислах железа, которые в глинах встречаются чаще, чем в кварцевых песчаниках. В конкрециях и кристаллах диктионемового сланца, пиритового слоя, глауконитового песчаника (глинистого) и известняков мышьяк накапливается в сульфидах железа в количествах выше кларковой концентрации.

В пределах кларковой концентрации мышьяк встречается только в кристаллах пирита и мергелистых известняках и мергелях у Саастна, а в доломитах он отсутствует или там имеются только его следы. В пиритовых кристаллах из трещиноватых карбонатных пород содержание мышьяка колеблется в широких пределах.

Свинец. Распространение свинца в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях довольно низкое и удерживается на уровне кларка. Пиритовые конкреции нижнекембрийских глин содержат свинца до $1,8 \cdot 10^{-2}\%$, а в кристаллах и конкрециях, образовавшихся среди нижнекембрийских песчаников, диктионемового сланца, известняков и мергелей, его иногда бывает меньше. Пиритовые конкреции из верхнесилурийских доломитов у Мустъяла и Сельгузе содержат свинца до $1 \cdot 10^{-2}\%$. Относительно высокое содержание свинца в пиритовых кристаллах обнаружено в трещинах и кавернах тектонических трещиноватых доломитизированных известняков и доломитов ордовика и силура.

На основе приведенных данных анализов можно отметить, что пирит из тектонически трещиноватых доломитов явно отличается от пирита, возникшего среди палеозойских осадочных отложений в процессе диагенеза. Пирит и марказит, встречающиеся в трещиноватых зонах, на стенках каверн и в прожилках, по всей вероятности, образовались из гипогенных рудоносных растворов, и свинец в них содержится в виде изоморфных примесей в кристаллических решетках. Пока еще не ясно, какая часть валового содержания свинца входит в решетку минерала и какая образует с ним изоморфную смесь.

Цинк. В пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях цинк концентрируется аналогично свинцу. Его содержание в конкрециях пирита из нижнекембрийских глин доходит до $2,3 \cdot 10^{-2}\%$, а в нижнекембрийских кварцевых песчаниках составляет $1,8 \cdot 10^{-2}\%$. Пиритовые кристаллы и конкреции, развитые среди диктионемовых сланцев, содержат цинка максимально $2,9 \cdot 10^{-2}\%$, а образовавшиеся среди глинистых глауконитовых песков, известняков и мергелистых известняков — несколько меньше.

Пиритовые конкреции из верхнесилурийских доломитов содержат цинка $1,5 \cdot 10^{-2}\%$.

Относительно высоко содержание цинка в пиритовых кристаллах, возникших в трещинах и кавернах трещиноватых доломитов ордовика и силура.

Результаты анализа пиритовых кристаллов из трещиноватых зон (см. таблицу) показывают, что по содержанию цинка они резко отличаются от кристаллов, образовавшихся среди палеозойских осадочных пород в процессе диагенеза.

Медь распространяется в кристаллах и конкрециях пирита и марказита в пределах кларковой концентрации. Несколько повышенное содержание меди отмечается в сульфидных образованиях среди нижнекембрийских глин и алевролитов ($8 \cdot 10^{-3}\%$).

Молибден. Содержание молибдена в кристаллах и конкрециях сульфидов железа — низкое и иногда удерживается на уровне кларковых концентраций. В конкрециях и кристаллах из нижнекембрийских глин и песчаников количество его доходит до $1 \cdot 10^{-3}\%$, а в известняках, доломитах и мергелях его меньше — $1 \cdot 10^{-4}\%$. Немного больше молибдена обнаружено в пиритовых конкрециях, образовавшихся среди диктионемовых сланцев и глауконитовых глинистых песчаников. Особенно высокое содержание молибдена в пиритах диктионемового сланца можно связать с органическим веществом сланца.

Марганец распределяется в сульфидных конкрециях и кристаллах сравнительно равномерно. В конкрециях из нижнекембрийских глин его содержится до $6,3 \cdot 10^{-3}\%$, а в кварцевых песчаниках нижнего кембрия — несколько меньше.

В мергелистых известняках и мергелях марганца содержится в конкрециях $5,6 \cdot 10^{-3}\%$, а в диктионемовом сланце и глауконитовых песчаниках — только $5 \cdot 10^{-4}\%$. Марганец, как и другие элементы, больше концентрируется в глинах, чем в песчаниках. В общем концентрация марганца в сульфидах железа ниже кларковой. В тектонически трещиноватых зонах, в кристаллах, образовавшихся из гипогенных растворов, концентрация марганца колеблется и иногда доходит до $1,9 \cdot 10^{-2}\%$. Такое колебание, по всей вероятности, показывает, что эти растворы не всегда содержали одинаковое количество марганца.

Из приведенных данных анализов выясняется, что концентрация указанных элементов в осадочных сульфидах железа в общем подчиняется законам осадкообразования. Согласно Н. Страхову (1956), Э. Дегенсу (1967) и другим авторам, увеличение содержания элементов в осадочных породах возрастает от песков к известнякам, мергелям и глинам.

Наши исследования показывают, что концентрация всех изученных элементов увеличивается по-разному, в зависимости от характера породы (см. рисунок). Выяснилось также, что пиритовые кристаллы и конкреции, образовавшиеся среди песчаников, содержат мало Co, Ni, As, Pb, Zn, Cu и Mn. Содержание этих элементов выше в конкрециях, сформировавшихся в глинах.

Несколько иначе ведет себя молибден, который встречается больше в кристаллах пирита, образовавшихся в осадке с большим содержанием органики.

Исключение составляют Pb, Zn, Mn, которые в больших количествах встречаются в пиритовых и марказитовых кристаллах, возникших в трещинах и кавернах доломитов и доломитизированных известняков. Такое обогащение кристаллов пирита элементами Pb, Zn и Mn можно объяснить накоплением их из гидротермальных растворов, проникавших в трещиноватые осадочные породы.

На основании результатов изучения микроэлементов в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях палеозойских отложений Эстонии можно сделать следующие выводы:

1. Микроэлементы в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях находятся в пределах кларковой концентрации элементов в осадочных породах.

2. Пиритовые и марказитовые кристаллы и конкреции в глинах и аргиллитах всегда содержат больше микроэлементов, чем кристаллы и конкреции, образовавшиеся среди известняков и кварцевых песчаников.

3. Значительная концентрация свинца, цинка и марганца в кристаллах пирита и марказита установлена в тектонически трещиноватых зонах карбонатных пород ордовика и силура, особенно в местах распространения свинцово-цинковых рудопроявлений.

4. Свинец, цинк и марганец в пиритовых кристаллах из трещиноватых карбонатных пород являются элементами-индикаторами, которые могут служить надежными признаками при поисках полиметаллических оруденений.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург И. И. 1957. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков. М., Гостеолтехиздат.
- Гинзбург И. И. 1960. Геохимические поиски слепых рудных тел. Доклады советских геологов XXI сессии Междунар. геол. конгресса. Проблема 2. Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики. М., Гостеолтехиздат.
- Дегенс Э. Т. 1967. Геохимия осадочных образований. М., «Мир».
- Краускопф К. 1955. Осадочные месторождения редких металлов. Проблемы рудных месторождений. Изд-во иностр. лит.
- Иоханнес Э., Миллер А. 1965. Групповое концентрирование микроэлементов смесью сульфида и карбоната кадмия при химико-спектральном анализе куверситов. Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 2.
- Пальме Х., Иоханнес Э. 1964. О некоторых микроэлементах в сульфидных минералах Эстонии. В сб.: Литология палеозойских отложений Эстонии.
- Пальме Х. 1967. Текстурные особенности руд свинцово-цинкового рудопроявления в Эстонской ССР. Изв. АН ЭССР, Сер. Хим. Геол., 16, № 3.
- Страхов Н. М. 1956. К познанию диагенеза. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4. Изд. Львов. ун-та.
- Fleischer M., 1955. Minor elements in some sulphide minerals. Econ. Geol., 50, II.
- Jarkovsky Jan, 1964. Die Verteilung der Spurenelemente in den Pyriten und ihre geochemische Bedeutung beim Studium der Bildungsweise der Lagerstätten der Westkarpaten, Geol. Sborník, 15, 1. Bratislava.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
17/IV 1968

H. PALMRE

MIKROELEMENTIDEST PÜRIIDI JA MARKASIIDI KRISTALLIDES JA KONKRETSIOONIDES EESTI PALEOZOIKUMI SETETES

Esitatakse mõningad andmed koobalti, nikli, arseeni, plii, tsingi, vase, molübdeeni ja mangaani esinemisest mikroelementidena Eestis püriidi ja markasiidi kristallides ja konkretsioonides. Nende elementide kogus püriidis ja markasiidis vastab enamasti elementide klargilisele sisaldusele settekivimites. Mikroelementide koondumine püriidi ja markasiidi kristallidesse ja konkretsioonidesse on tõenäoliselt toimunud adsorptsiooni teel ning allub üldisele sedimentatsiooni ja kivimi kujunemise seaduspärasustele.

Selgus, et püriidi ja markasiidi kristallid ja konkretsioonid, mis on kujunenud savises keskkonnas, sisaldavad alati rohkem mikroelemente kui need, mis on tekkinud liiva ja lubjakivides.

Peale tavalise püriidi, mis esineb lubjakivides ja dolomiitides diskontinuiteedi pindadel ja kavernides, leidub Eestis püriiti ja markasiiti ka väikeste maagisoontena.

Spektraalanalüüs näitas, et Kesk- ja Kirde-Eesti maagisoontest saadud püriit sisaldab kõrgendatud kontsentratsioonis pliidi, tsinki ja mangaani. Lähtudes eespool esitatust, võiks neid elemente pidada maagistunud piirkondade indikaatoriteks, mis võivad osutada polümetallilisele maagiilmingle aluspõhjas.

H. PALMRE

ON TRACE ELEMENTS IN PYRITE AND MARCASITE CRYSTALS AND CONCRETIONS IN PALEOZOIC SEDIMENTS OF THE ESTONIAN SSR

The author presents some data on the occurrence, in the role of trace elements, of cobalt, nickel, arsen, lead, zinc, copper, molybdenum and manganese in the crystals and concretions of pyrite and marcasite in the Estonian SSR. The amount of those elements in pyrite and marcasite on the whole corresponds to the Clarke values of elements in sedimental rocks. The concentration of trace elements in the crystals and concretions of pyrite and marcasite was probably effected in the way of adsorption according to general laws of sedimentation and formation of rocks.

It has been stated that the crystals and concretions of pyrite and marcasite formed in a clayey medium are always richer in trace elements than those formed in sandstones and limestones.

By the side of ordinary pyrite occurring in limestones and dolomites on discontinuity surfaces and in caverns, pyrite and marcasite occur in Estonia in small ore veins.

As revealed by spectral analysis, the pyrite obtained from small ore veins in Central and Northeast Estonia contains lead, zinc and manganese in heightened concentrations. Proceeding from the above, those elements might be considered to be indicator elements of mineralization areas, which might point to an occurrence of polymetallic ores in the bedrock.

Э. ВОРОБЬЕВА

К МОРФОЛОГИИ ЩЕЧНОЙ ОБЛАСТИ *PANDERICHTHYS RHOMBOLEPIS* (GROSS)

В 1966 г. автором совместно с Л. Лярской, сотрудницей Управления геологии Латвии, было открыто новое местонахождение рыб средне-гауйского возраста в правом борту реки Абава (Латвия) у хут. Новадниеки. Остатки рыб здесь имеют довольно хорошую сохранность и встречаются по всему разрезу обнажающихся пород мощностью около 4 м. Наибольшее число их отмечается на высоте 1 м от уреза воды в светло-серых и желто-серых разнородных плохосортированных песчаниках и приурочено к цепочкам глинистой гальки и линзовидным прослоям мелкогалечного конгломерата. Здесь найдено несколько крупных щитов и чешуи псаммостеид (преимущественно *Psammolepis alata*, реже *Psammolepis paradoxa*), в большом количестве обломки панцирей антиарх (*Asterolepis ornata*) и несколько артродир (*Plourdosteus* sp.), шипы плавников акантодов (*Archaeacanthus quadrisulcatus*, *Haplacanthus ehrmanensis*), покрывные кости черепа дипной (*Dipterus crassus*), чешуи, изолированные зубы и фрагменты черепа кистеперых.

Кистеперые (*Crossopterygii*) представлены чешуями остеолепидид (*Osteolepididae* inc. gen.), чешуями, изолированными зубами и обломками костей голоптихоидей (*Onychodus* sp., *Glyptolepis baltica*, *Laccognathus panderi*); передней половиной нижней челюсти и частью парieto-ального щита *Eusthenopteron sävesöderberghi*; чешуями, фрагментами челюсти и неполной щечной пластиной *Panderichthys rhombolepis*. Последний вид в виде чешуи, зубов и остатков нижней челюсти описывался ранее из гауйских и аматских слоев Главного девонского поля: Эстония (Вастселийна), Латвия (реки Брасла, Рауна, Гауя, Даугава и окрестности Цесиса), Литва (реки Армона, Швентойи), Ленинградская область (р. Оредеж у дер. Горынь, Ям-Тесово, Милодеж и р. Тесовая у дер. Бойково).

Находка щечной пластины *Panderichthys rhombolepis* представляет особый интерес, поскольку щечная область у *Panderichthys* (монотипического рода сем. *Panderichthyidae* подотр. *Osteolepidoidei*) ранее не была известна, а ее строению у кистеперых рыб придается немаловажное таксономическое значение.

Судя по имеющейся большей передней части, длина пластины не менее 150 мм, высота 75 мм, диаметр глазницы около 20 мм. Большую часть нижнего края глазницы составляет lacrimale (La; рисунок, таблица), от которого сохранилась небольшая задняя часть, налегающая на jugale (Ju). Последний занимает около 1/2 высоты пластины и образует небольшой участок задне-нижнего края орбиты; отношение длины

к высоте ($l/ht Ju$) 1,5. Шов с lacrimale довольно длинный, составляет 0,68 высоты jugale ($\frac{ht_1}{ht Ju}$). Центр радиации находится вблизи нижнего края кости, где проходит горизонтальная часть инфраорбитального сенсорного канала (ioc). Вертикальная часть этого канала пересекает переднюю половину кости и у ее верхнего края отклоняется несколько вперед, проходя на границе передней четверти postorbitale (Po). Площадка налегания maxillare тянется в виде желобка с гребенистой поверхностью по внутренней стороне нижнего края jugale (od. Mx, рисунок, а). Нижний край пластины прямой на границе jugale и lacrimale и изогнут вниз под углом 120—130° на границе jugale и squamosum. Судя по форме этого края, maxillare достигало наибольшей высоты в своей задней половине, образуя по верхнему краю единственный, по-видимому, угол на границе squamosum и jugale. Отношение наибольшей высоты пластины в области postorbitale к расстоянию от вершины этого максиллярного угла до задне-нижнего края орбиты равно 1,3.

Вытянутое и очень низкое postorbitale [отношение длины к высоте ($l/ht Po = 3,2$)] составляет задний край глазницы. Верхний край кости сильно выпуклый посередине, задний образует острый угол. На внутренней стороне вдоль верхнего края развиты очень широкие и перекрывающие друг друга площадки для intertemporale (od. It) и dermosphenoticum (od. Dsph). Площадка налегания на наружной стороне верхнего края орбиты, по-видимому, двоякая. Ее передняя широкая часть предназначалась, очевидно, для supraorbitale posterior (od. So₂, рисунок, б), задняя — маленькая и узкая, пересекаемая инфраорбитальным каналом, — для dermosphenoticum (od. Dsph). Supraorbitale posterior, образующая верхний край глазницы, не граничила с jugale и lacrimale.

Центр радиации squamosum (Sq) находится в передне-нижней половине кости и, по-видимому, пересекается югальным каналом (juc), продолжающим горизонтальную ветвь инфраорбитального. Передне-верхний угол кости вклинивается между postorbitale и jugale.

Наличие единственного squamosum и прохождение югального сенсорного канала параллельно оральному краю черепа, свойственные щечной пластине *Panderichthys rhombolepis*, являются, по Э. Ярвику (Jarvik*), типично остеолепидоформными чертами строения (характерными для подотряда Osteolepidoidei и отличающими последний от подотряда Holoptychioidei).

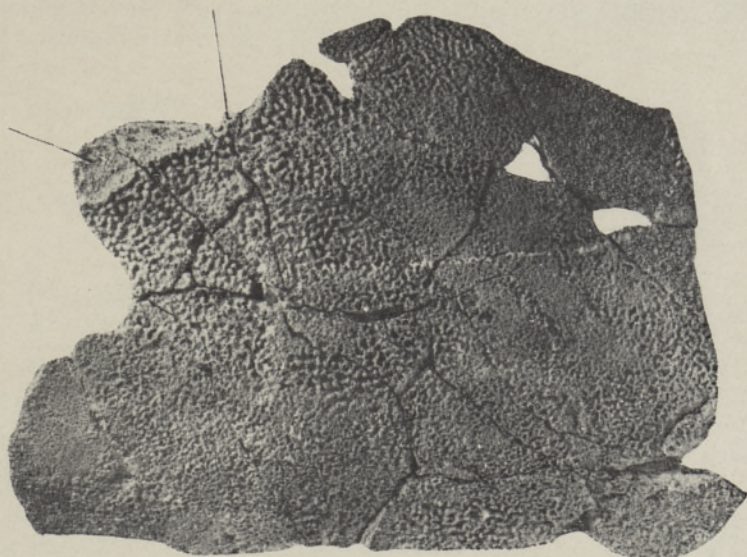
По расположению, форме и перекрыванию костей передней половины щечной пластины, а также участию их в образовании орбиты *Panderichthys rhombolepis* наиболее сходен с представителями сем. Eusthenopteridae — *Eusthenopteron foordi* (Jarvik, 1944, фиг. 16, 17B), отличаясь пропорциями postorbitale, которое примерно в 1,5 раза ниже, чем у *E. foordi*, более передним положением вертикальной ветви инфраорбитального канала, более горизонтальным положением площадки на postorbitale для supraorbitale posterior и, следовательно, более наклонным положением переднего края последней кости. Вместе с тем по отдельным признакам (форма и пропорции костей, участие их в образовании орбиты, положение центров радиации сенсорных каналов) наблюдается сходство нашей формы с отдельными представителями сем. Osteolepidae, описанными Э. Ярвиком (Jarvik, 1948). Интересно отметить тот факт, что сходство в строении имеющейся части щечной пластины у *Panderichthys rhombolepis* и *Eusthenopteron foordi* значительно больше,

* Доклад на IV Международном нобелевском симпозиуме в Стокгольме в 1967 г.

od. Dsph.

cd. SO₂

a



od. It

od. Dsph.

б

Po

Sq

ha



juc

od. Mx

ioc

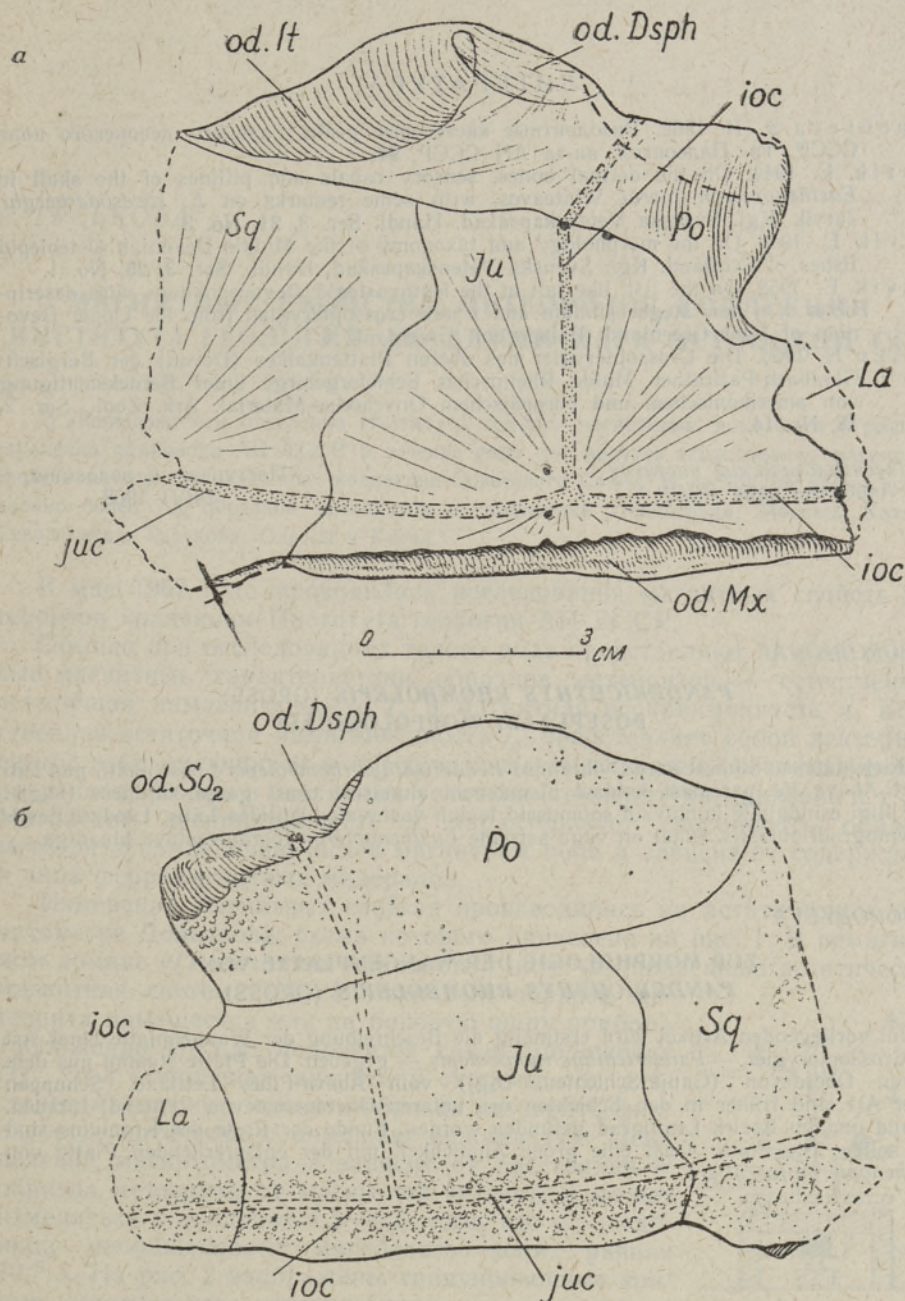
Ju

Panderichthys rhombolepis (Gross), щечная пластинка ($\times 1$):

a — снаружи, *б* — с внутренней стороны; среднегауйские слои, правый берег р. Абава у хут. Новадниекс, Латвия.

Объяснения обозначений даны в подписях к рисунку.

чем между последним и известными в этом отношении представителями сем. Eusthenopteridae: *Platycephalichthys bischoffi* (Воробьева, 1962) и *Eusthenodon wängsjöi* (Jarvik, 1952).



Щечная пластина *Panderichthys rhombolepis* ПИН № 54, $\times 1$:

а — с внутренней стороны; б — снаружи; среднегаульские слои, правый берег р. Абава у хут. Новадниекы (Латвия).

Ju — jugale; La — lacrimale; Po — postorbitale; Sq — squamosum; juc — canalis jugalis; ioc — canalis infraorbitalis; od. Dsph, od. lt, od. Mx, od. So₂ — площадки наложения dermosphenoticum, intertemporale, maxillare, supraorbitale posterior

По-видимому, таксономическая значимость особенностей строения щечной области кистеперых и, в частности, подотряда Osteolepidoidei может варьировать в разных семействах.

ЛИТЕРАТУРА

- Воробьева Э. И. 1962. Ризодонтные кистеперые рыбы Главного девонского поля СССР. Тр. Палеонтол. ин-та АН СССР, **94**.
- Jarvik, E. 1944. On the dermal bones, sensory canals and pitlines of the skull in *Eusthenopteron foordi* Whiteaves, with some remarks on *E. sävesöderbergi*, Jarvik. Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. Ser. 3, **21**, No. 3.
- Jarvik E. 1948. On the morphology and taxonomy of the Middle Devonian Osteolepid fishes of Scotland. Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl., Ser. 3, **25**, No. 1.
- Jarvik E. 1952. On the fish like tail in the ichthyostegid stegocephalians with descriptions of a new stegocephalian and a new crossopterygian from the Upper Devonian of East Greenland. Palaeozool. Greenland, **5**.
- Jessen H. 1966. Die Crossopterygier des oberen Plattenkalkes (Devon) der Bergisch-Gladbach-Palfrather Mulde Rheinisches Schiefergebirge unter Berücksichtigung von amerikanischem und europäischem Onychodus-Material. Ark. Zool., Ser. 2, **18**, Nr. 14.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25/VI 1968

E. VOROBJOVA

PANDERICHTHYS RHOMBOLEPIS (GROSS) PÕSEPLAADI MORFOLOOGIAST

Kirjeldatakse esimest korda viituimse *Panderichthys rhombolepis*'e põseplaati, mis leiti Lätist Abava jõe paremast kaldast ülemdevoni alumisest osast gauja kihtidest (D₃gj). Selle liigi esindajaile kuuluvaid soomuseid leidub vastavates kihtides Lätis, Leedus, Eestis ja Leningradi oblastis. Plaat on väga sarnane *Eusthenopteron foordi* vastava plaadiga.

E. VOROBYEVA

ZUR MORPHOLOGIE DER WANGENPLATTE VON PANDERICHTHYS RHOMBOLEPIS (GROSS)

Im vorliegenden Artikel wird erstmalig die Beschreibung der Wangenplatte einer Art von Crossopterygier — *Panderichthys rhombolepis* — gegeben. Die Platte stammt aus dem unteren Oberdevon (Gauja-Schichten, D₃gj) vom Abava-Fluß, Lettland. Schuppen dieser Art sind früher in den Schichten des unteren Oberdevons von Lettland, Litauen, Estland und im Bezirk Leningrad gefunden worden. Funde der Reste des Kraniaums sind sehr selten. Die Platte weist eine große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Platte von *Eusthenopteron foordi* auf.

Е. ГУСЬКОВА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТЕОРИТОВ КОЛЛЕКЦИИ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

В Ленинградском отделении Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн АН СССР в течение ряда лет ведутся исследования магнитных свойств метеоритов различных коллекций Советского Союза. В настоящее время исследовано более 700 образцов метеоритов из коллекций Ленинграда, Москвы, Казани, Свердловска, Харькова, Одессы и Киева.

В мае 1967 года проводились исследования магнитных свойств метеоритов коллекции Института геологии АН ЭССР.

Обычно при исследованиях такого рода представляют интерес основные магнитные характеристики образцов метеоритов — естественная остаточная намагниченность I_n и магнитная восприимчивость χ . Естественная остаточная намагниченность I_n представляет собой векторную сумму всех имеющихся в образце намагниченностей, возникающих в различное время и в различных условиях (температура, давление и т. д.). Магнитная восприимчивость χ характеризует способность образца метеорита намагничиваться в магнитном поле и зависит от содержания и типа ферромагнитных минералов.

Измерения магнитных свойств производились на аstaticеском магнитометре Долгинова, схема которого приведена на рис. 1. В немагнитном домике (1) на тонкой капроновой нити (2) подвешена аstaticеская магнитная система (3). Измеряемый образец метеорита помещается или на боковую шину прибора (положение I), или подносится снизу (положение II). Угол отклонения магнитной системы под действием магнитного момента образца метеорита фиксируется оптически с помощью зеркала (4). Цена деления магнитометра ε зависит от расстояния R образца метеорита от магнитной системы и может изменяться в пределах 1,5—4,5 $\gamma/\text{мм}$, где γ — единица напряженности магнитного поля, равная 10^{-5} э. На рис. 2 изображены градуировочные кривые аstaticеского магнитометра при различных расстояниях R и различном положении системы магнитометра относительно магнитного поля Земли: кривая I — аstaticеская система параллельна земному меридиану, кривая II — аstaticеская система перпендикулярна земному меридиану. Погрешность измерений естественной остаточной намагниченности I_n

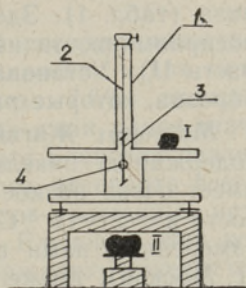


Рис. 1.

достигает 5%, магнитной восприимчивости κ — 10% для всех типов метеоритов — каменных, железоканменных и железных.

В коллекции Института геологии АН ЭССР измерено 172 образца метеоритов, из них каменных — 107, железоканменных — 14, желез-

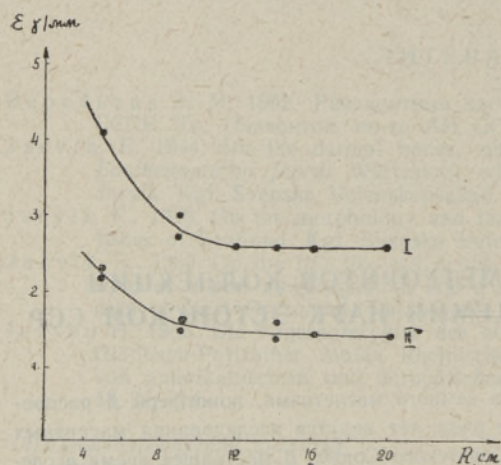


Рис. 2.

ных — 51. Полученные данные сведены в табл. 1, где вместе с I_n и κ приведены вес образца в граммах, содержание никелистого железа в каменных метеоритах и краткая характеристика образца метеорита по литературным данным (Аалоз, Нестор, 1963; Кваша, 1962; Орвику, 1955, 1963). Значения магнитных свойств варьируют в широких пределах, но подчиняются определенным закономерностям.

На рис. 3 изображены вариационные кривые естественной остаточной намагниченности I_n (рис. 3а) и магнитной восприимчивости κ (рис. 3б).

Как видно, наибольшее число каменных метеоритов (76 образцов, т. е. 70%) имеют значения I_n в пределах $(0-10) \cdot 10^{-3}$ СГС; в распределении I_n железоканменных метеоритов четкого максимума не наблюдается; для железных метеоритов наибольшее число образцов имеет значения I_n в пределах $(10-30) \cdot 10^{-3}$ СГС.

В распределении κ наиболее четкий максимум для каменных метеоритов наблюдается в пределах $(0-20) \cdot 10^{-3}$ СГС для метеоритов группы L (содержание никелистого железа 2—12%), более расплывчатый — в пределах $(60-90) \cdot 10^{-3}$ СГС для метеоритов группы H (содержание никелистого железа 12—24%). Для железоканменных максимум по магнитной восприимчивости κ расположен в пределах $(200-500) \cdot 10^{-3}$ СГС, для железных — в пределах $(500-1500) \cdot 10^{-3}$ СГС.

На рис. 4 показана зависимость магнитной восприимчивости от содержания никелистого железа для 50 образцов каменных метеоритов коллекции, для которых в литературе имеются данные химического анализа (табл. 1). Здесь наиболее четко видно разделение по магнитной восприимчивости на группу L (на рисунке область I) и группу H (область II). Установленной закономерности не подчиняются лишь три образца, которые рассмотрим подробнее.

Метеорит Жигайловка № 011. Образец метеорита Жигайловка по содержанию никелистого железа (17,5%) относится к группе H, но имеет очень низкое для этой группы значение магнитной восприимчивости $\kappa = 21 \cdot 10^{-3}$ СГС. Интересно, что образец метеорита Жигайловка, измеренный нами в коллекции Комитета по метеоритам АН СССР (г. Москва), также показывает низкое значение магнитной восприимчивости — $\kappa = 14 \cdot 10^{-3}$ СГС. В метеорите Жигайловка имеются редкие включения никелистого железа довольно больших размеров (5—7 мм в диаметре), т. е. никелистое железо не распределено равномерно по всему объему, а сосредоточено в отдельных включениях. Очевидно, это и является причиной уменьшения магнитной восприимчивости при общем большом содержании ферромагнетика.

Метеорит Жовтневый Хутор № 012. Содержание никелистого железа в метеорите Жовтневый Хутор — 16,3%, значение же магнитной восприимчивости для образца этой коллекции всего лишь $\kappa = 17 \cdot 10^{-3}$ СГС.

Ранее мы изучали в различных коллекциях метеорит Жовтневый Хутор в количестве 13 образцов (табл. 2). Во всех случаях значение магнитной восприимчивости κ — обычное для метеоритов группы H. Очевидно, образец метеорита Жовтневый Хутор этой коллекции не является характерным по содержанию никелистого железа.

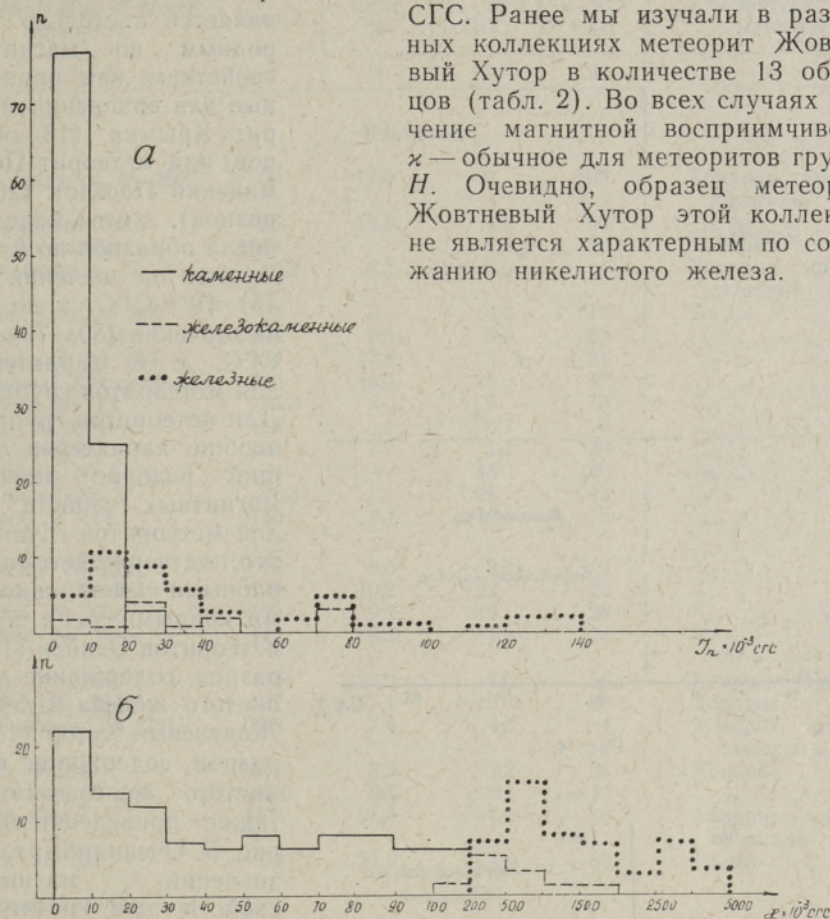


Рис. 3.

Метеорит Еленовка № 010. Значение магнитной восприимчивости у образца метеорита Еленовка превышает обычные значения κ для метеоритов группы L (содержание никелистого железа 7,6%, значение $\kappa = 63 \cdot 10^{-3}$ СГС). В табл. 2 приведены полученные нами ранее значения магнитных свойств для шести образцов метеорита Еленовка различных коллекций; как можно видеть, значения κ этого метеорита всегда соответствуют значениям магнитной восприимчивости κ каменных метеоритов группы L. Очевидно, и образец метеорита Еленовка этой коллекции также не является характерным по содержанию никелистого железа.

В коллекции метеоритов Академии наук Эстонской ССР подробно изучен метеорит Pultusk в количестве 37 образцов; кроме того, 24 образца метеорита Pultusk были ранее исследованы нами в различных коллекциях. Подробные вариационные кривые естественной остаточной намагниченности I_n и магнитной восприимчивости κ для 61 образца

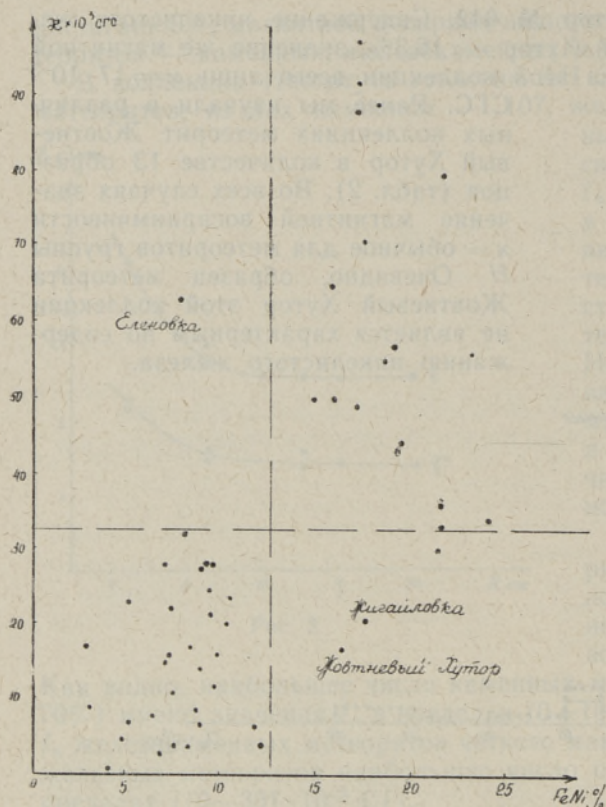


Рис. 4.

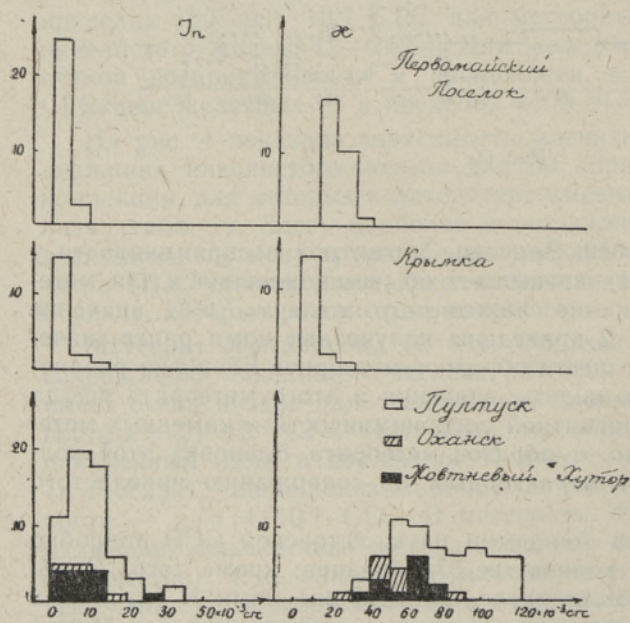


Рис. 5.

метеорита Pultusk изображены на рис. 5. Как видно, метеорит Pultusk не является настолько однородным по магнитным свойствам, как приведенные для сравнения метеорит Крымка (18 образцов) или метеорит Первомайский Поселок (28 образцов), хотя максимум числа образцов по I_n приходится на значения $(5-15) \cdot 10^{-3}$ СГС, а по χ — на значения $(50-70) \cdot 10^{-3}$ СГС, т. е. характерные для метеоритов группы H . Для метеоритов группы H вообще характерен больший разброс значений магнитных свойств, чем для метеоритов группы L . Это подтверждается и подробными вариационными кривыми I_n и χ для метеоритов Оханск (14 образцов, содержание никелистого железа 21,5%) и Жовтневый Хутір (13 образцов, содержание никелистого железа 16,3%), также приведенными на рис. 5. Очевидно, разброс значений магнитных свойств для различных образцов одного метеорита группы H связан с неоднородным распределением никелистого железа по всему объему метеорита.

Среди исследованных метеоритов обращают на себя внимание два образца.

Образец среднеструктурного октаэдрита Carthage (№ 064, вес. 141 г; в табл. 1 не включен) показывает аномально высокое значение магнитной восприимчивости $\chi = 25000 \cdot 10^{-3}$ СГС (в ленинградской коллекции

Таблица 1

Магнитные свойства образцов метеоритов коллекции Института геологии АН ЭССР

Наименование и номер метеорита	Вес, г	FeNi, %	$I_n \cdot 10^{-3}$ СГС	$\chi \cdot 10^{-3}$ СГС	Характеристика метеорита
1	2	3	4	5	6
Каменные					
Белая Церковь № 2803	90	17,0	49	100	Хондрит кристаллический
Белокриничье № 2	30	15,8	4,2	50	То же
Бушхоф № 2838	1014	—	1,4	10	Хондрит
Гросслибенталь № 7	10,2	8,2	0,5	4	Хондрит кристаллический
Долгая Воля № 800	67	—	3,5	10	То же
Еленовка № 010	905	7,6	0,5	63	" "
Жигайловка № 011	34	17,5	3	21	" "
Жовтневый Хутор № 012	330	16,3	22	17	" "
Заборица № 13	19,3	—	5	15	" "
Каанде № 014	458	—	6,7	8	" "
Каанде № 014	758	—	1,7	29	" "
Каргаполье № 1	34	—	45	60	" "
Каргаполье № 2	26,3	—	28	43	" "
Княгиня № 114	150	4,7	1,0	5	" "
Кузнецово № 229	76	8,6	2,2	9	" "
Кулешовка № 2813	139	10,2	22	20	" "
Кунашак № 1727	109	9,2	19	28	" "
Кунашак № 1739	118	9,2	1,6	24	" "
Ликсна № 2808	103	23,0	4,5	56	Хондрит темный
Миссхоф № 2847	97	17,1	10	88	Хондрит
Мордвиновка № 2811	889	7,4	4,5	4	Хондрит кристаллический
Нерфт № 2844	3301	8,9	1,2	28	Хондрит
Никольское № 191	23	9,5	0,1	12	"
Оханск № 23	11,6	21,5	7,2	36	Хондрит кристаллический
Оханск № 597	53	21,5	4	80	То же
Первомайский Поселок № 192	29	7,0	1,0	15	" "
Пилиствере № 025с	158	24,0	5,3	33	" "
Раковка № 2847	276	7,2	3,1	16	" "
Саратов № 340	227	9,4	3,5	21	Хондрит неизменный
Севрюково № 29	194	9,7	4,1	16	То же
Тимохина № 33	44,8	18	19	89	Хондрит кристаллический
Тяннасылма № 2993	2747	10,4	1,5	23	Хондрит
Alessandria № 043	31	—	3	40	Хондрит жилковатый, серый
Auson № 045	10	12	2	4	Хондрит шариковый
Bluff № 54	152	7,3	3,5	22	Хондрит кристаллический
Bremervörde № 057	28	—	0,4	9	Хондрит шариковый
Butsura № 2837	98	7,0	20	28	Хондрит промежуточный
Castalia № 065	8,9	—	1,8	13	Хондрит брекчиевый
Cereseto № 067	29	—	6	60	Хондрит шариковый
Chantonnay № 068	37	6,7	0,1	3	Хондрит серый

1	2	3	4	5	6
Chateau-Renard № 071	54	6,3	0,4	8	Хондрит жилковатый
Collescipoli № 075	14	—	9,6	52	Хондрит шариковый
Cosina № 79	8,1	—	6	71	Хондрит кристаллический
Dhurmsala № 082	83	3,0	0,2	9	Хондрит промежуточный
Ensisheim № 90	17,8	5,0	13	7	Хондрит кристаллический
Erxleben № 87	22	15,6	14	65	То же
Farmington № 089	45	8,8	2,5	14	Хондрит черный
Forest City № 91	2095	19,4	4,6	44	Хондрит шариковый
Galapian № 094	9	—	3,5	9	Хондрит жилковатый
Girgenti № 55-1	31	7,3	1,2	11	То же
Hessle № 2847	98	19,0	4,5	57	Хондрит шариковый
Homestead № 2847	77	14,7	8,6	50	Хондрит серый
Honolulu № 2815	403	8,1	1,4	13	Хондрит жилковатый
L'Aigle № 2804	91	11,7	1,6	7	Хондрит промежуточный
Lake Labyrinth № 117-a	240	—	0,1	3	То же
Marion № 124-1	35	—	0,7	5	Хондрит жилковатый
Marion № 124-2	20,5	—	1,6	6	То же
Mauerkirchen № 145	17	2,7	3	17	Хондрит белый
Mezo-Madaras № 128	48	8,8	1,0	7	Хондрит брекчиевый
Mocs № 131	97	8,0	4,8	32	Хондрит жилковатый
Monroe № 132	29	—	7,1	58	То же
Orvinio № 2847	32	21,3	2	32	Хондрит полимиктовый
Parnallee № 136	60	5,0	0,2	23	Хондрит жилковатый
Pohlitz № 138	9,5	—	2,6	4	То же
Pultusk № 139-a	616	17,0	4,9	49	" "
" № 3	4,8	17,0	8	47	Хондрит кристаллический
" № 5	11,7	17,0	3	28	То же
" № 6	11,9	17,0	6	33	" "
" № 7	8,5	17,0	13	75	" "
" № 8	6,96	17,0	7	32	" "
" № 9	5,4	17,0	4	37	" "
" № 10	6,6	17,0	20	70	" "
" № 11	16,0	17,0	13	62	" "
" № 12	12,2	17,0	5	57	" "
" № 13	10,8	17,0	7	68	" "
" № 15	18,5	17,0	11	86	" "
" № 16	11,9	17,0	10	74	" "
" № 17	38,3	17,0	7	86	" "
" № 18	27,0	17,0	8	68	" "
" № 19	26,8	17,0	12	110	" "
" № 20	19,6	17,0	10	109	" "
" № 21	16,1	17,0	11	100	" "
" № 24	13,5	17,0	7	90	" "
" № 25	12,0	17,0	13	84	" "
" № 14	47,5	17,0	8	70	" "
" № 26	19,6	17,0	12	74	" "
" № 27	61,1	17,0	17	130	" "

1	2	3	4	5	6
Pultusk № 28	15,3	17,0	7	77	Хондрит кристаллический
„ № 29	13,0	17,0	10	90	То же
„ № 30	12,8	17,0	11	110	„ „
„ № 34	28,5	17,0	15	87	„ „
„ № 35	26,1	17,0	6	78	„ „
„ № 36	14,6	17,0	13	118	„ „
„ № 49	25,3	17,0	12	107	„ „
„ № 50	18,9	17,0	18	125	„ „
„ № 51	12,2	17,0	11	80	„ „
„ № 53	22,0	17,0	16	114	„ „
„ № 54	16,3	17,0	6	96	„ „
„ № 56	51,7	17,0	10	140	„ „
„ № 58	16,2	17,0	11	100	„ „
„ № 57	242	17,0	18	92	Хондрит жилковатый
Renazzo № 103	6,7	—	4	10	Хондрит черный
Soco-Banja № 156	155	4,0	0,5	1,0	Хондрит шариковый
Trenzano № 127	206	18,5	14	55	Хондрит жилковатый
Vouillé № 171	16	8,3	0,7	17	То же
Waconda № 132	463	9,1	2,8	28	Хондрит шариковый
Wold Cottage № 136	14,9	—	2,6	15	Хондрит жилковатый

Наименование и номер метеорита	Вес, г	$I_n \cdot 10^{-3}$ СГС	$\kappa \cdot 10^{-3}$ СГС	Характеристика метеорита
1	2	3	4	5
Железокаменные				
Брагин № 004	157	28	210	Палласит
Dona Inez № 180	19,2	24	81	Мезосидерит
Estherville № 880	10,9	25	250	„
Imilac № 2852	68	45	160	Палласит
Inca № 181	17	12	60	Мезосидерит
Crab Orchard № 080	88	73	800	„
Нечаево № 020	44	9	1850	Грахамит
Нечаево № 20	73	9	600	„
Палласово Железо № 024	38	77	1250	Палласит
Палласово Железо № 2848-1	128	77	350	„
Палласово Железо № 2848-2	104	35	250	„
Steinbach № 160	80	150	700	Сидерофир
Hainholz № 2832	13,6	41	150	Мезосидерит
Ямышева № 2848	49	130	1100	Палласит
Железные				
Atacama	9,2	71	800	Октаэдрит средне-структурный
Butler № 59	44	120	22	Октаэдрит очень тонкоструктурный
Bella Roca № 47	611	73	720	Октаэдрит тонкоструктурный
Bendego № 048	30	14	1180	Октаэдрит грубо-структурный
Bethany № 049	41	33	1350	Октаэдрит тонкоструктурный
Black Mountain № 53	19	12	470	Октаэдрит грубо-структурный
Boxhole № 55	52	136	660	Октаэдрит средне-структурный

1	2	3	4	5
Braunau № 056	15	11	710	Гексаэдрит
Welland № 173	515	24	900	Октаэдрит средне-структурный
Wichita County № 175	398	9	1200	Октаэдрит грубо-структурный
Греэск № 188	705	30	1200	Гексаэдрит
Denton County № 081	45	49	6400	Октаэдрит средне-структурный
Duel Hill № 084	17	128	510	Октаэдрит грубо-структурный
Elbogen № 085	7,6	22	1100	Октаэдрит средне-структурный
Cañon Diablo № 1874	166	48	120	Октаэдрит грубо-структурный
Coahuila № 73	109	91	2700	Гексаэдрит
Coahuila № 073	290	19	1400	"
Coolac № 76	149	27	1800	Октаэдрит грубо-структурный
Coopertown № 81	30,2	62	1300	Октаэдрит средне-структурный
Kendall C. № 110	197	265	375	Гексаэдрит
Kenton C. № 111	83	71	2800	Октаэдрит средне-структурный
La Caille № 115	50	12	1350	То же
Lenarto № 78	51,9	2	880	" "
Madoc № 122	28	37	460	Октаэдрит тонко-структурный
Merceditas № 127	881	46	1330	Октаэдрит средне-структурный
Ниро № 021	115	18	2300	Октаэдрит грубо-структурный
Puquios № 140	219	79	2000	Октаэдрит средне-структурный
Putnam C. № 141	28	13	350	Октаэдрит тонко-структурный
Russel Gulch № 146	85	75	200	То же
Salt River № 2863	81	210	3150	" "
Santa Catharina № 148	48	230	2900	Атаксит богатый
Scriba № 185	27,8	8,6	810	Октаэдрит грубо-структурный
Capenta № 28	41	17	3000	То же
Seeläsgen № 150	104	28	1000	" "
" № 150	13	35	2100	Октаэдрит очень грубо-структурный
Seneca Falls № 152	50	4	0	Октаэдрит средне-структурный
Sierra Blanca № 154	228	12	800	Октаэдрит грубо-структурный
Сихотэ-Алинь № 30	2474	22	1200	То же
Tazewell № 163	56	82	1800	Октаэдрит тонко-структурный
Toluca № 165	73	36	750	Октаэдрит средне-структурный
" № 125	1230	29	660	То же
Tucson № 168	12,5	16	290	Атаксит бедный
Fort Pierre № 093	10,6	63	560	Октаэдрит средне-структурный
Henbury № 100	30	4	500	То же
" № 100a	2209	26	370	" "
Hex River Mountain № 102	337	31	1950	Гексаэдрит
Zacatecas № 178	27	28	630	Октаэдрит брекчиевидный
Чебанкол № 194	162	135	4000	Октаэдрит грубо-структурный
Chesterville № 72	44	15	1450	Атаксит бедный
Чинге № 195	96	125	1880	" богатый
Schwetz № 2862	162	36	860	Октаэдрит средне-структурный

образец метеорита Carthage имеет значение $\kappa = 1600 \cdot 10^{-3}$ СГС). Таких высоких значений κ не наблюдалось ни у одного из исследованных нами 280 образцов железных метеоритов. Возможно, увеличение магнитной восприимчивости связано с сильным нагреванием образца метеорита Carthage в особых условиях, о чем может свидетельствовать побегалость синего цвета на поверхности образца этого метеорита.

У образца среднеструктурного октаэдрита Seneca Falls (№ 152, вес 50 г) наблюдается аномально низкое значение магнитной восприимчивости — $\kappa \sim 0$; в других коллекциях образцов этого метеорита мы не встречали. Следует предположить, что данный образец каким-то образом подвергся размагничиванию и потерял магнитные свойства, присущие всем железным метеоритам.

Таким образом, проведенные исследования магнитных свойств метеоритов коллекции Академии наук Эстонской ССР позволяют сделать следующие выводы:

1. Все метеориты обладают магнитными свойствами; наблюдается постепенное увеличение магнитных свойств от каменных к железным метеоритам, что связано с увеличением содержания никелистого железа — основного ферромагнетика метеоритов всех типов.

2. Аномальные по магнитным свойствам образцы встречаются довольно редко, отклонение магнитных свойств от установленных значений почти всегда может быть объяснено индивидуальными особенностями образца.

3. Магнитная восприимчивость каменных метеоритов κ находится в прямой зависимости от содержания никелистого железа; не более 5% образцов показывают отклонения от этой зависимости, и по значению κ четко определяется принадлежность метеорита к группе *L* или *H*.

4. Метеориты группы *L* более однородны по магнитным свойствам, чем метеориты группы *H*.

Подобные исследования проведены впервые и имеют большое значение для познания природы метеоритов, так как магнитные свойства — одна из важнейших физических характеристик вещества. Проведенные ранее исследования большого количества образцов метеоритов в лаборатории позволили сделать предположение, что магнитные свойства их имеют внеземное происхождение и могли быть приобретены метеоритами во время образования их в межпланетном пространстве. Эти данные следует учитывать при построении любой схемы происхождения метеоритов всех типов.

Таблица 2
Магнитные свойства образцов метеоритов различных коллекций

Местонахождение коллекции	Жовтневый Хутор		Еленовка	
	$I_n \cdot 10^{-3}$ СГС	$\kappa \cdot 10^{-3}$ СГС	$I_n \cdot 10^{-3}$ СГС	$\kappa \cdot 10^{-3}$ СГС
Киев	5	56	1	20
"	7	60	1	31
Одесса	6	55	2	24
Ленинград	11	40	2	26
"	8	43	—	—
Москва	13	44	3	26
"	3	43	1	22
"	7	52	—	—
"	14	42	—	—
"	30	60	—	—
"	5	50	—	—
Казань	13	71	—	—
Свердловск	4	43	—	—

ЛИТЕРАТУРА

- Аалое А. О., Нестор Х. Э. 1963. Метеориты коллекции Института геологии Академии наук ЭССР. Тр. Ин-та геол., 11.
- Кваша Л. Г. 1962. Каталог метеоритов коллекции Комитета по метеоритам Академии наук СССР на 1 июля 1961 года. Метеоритика, вып. 12.
- Орвику К. К. 1955. Метеориты коллекции Геологического института Академии наук Эстонской ССР (г. Тарту). Метеоритика, вып. 12.
- Орвику К. К. 1963. Коллекция метеоритов Академии наук Эстонской ССР. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 11.

*Институт земного магнетизма, ионосферы
и распространения радиоволн АН СССР,
Ленинградское отделение*

Поступила в редакцию
23/VII 1968

J. GUSKOVA

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA GEOLOOGIA INSTITUUDI KOLLEKTSIOONIS OLEVATE METEORIITIDE MAGNETILISED OMADUSED

Esitatakse ENSV TA Geoloogia Instituudi kollektsioonis olevate meteoriitide magnetiliste omaduste — loodusliku jääkmagnetismi I_n ja magnetilise sustseptiibluse κ uurimise tulemused.

Kokku uuriti 172 meteoriiti, neist 107 kivi-, 14 sega- ja 51 raudmeteoriiti.

Selgus, et kõik meteoriidid on magnetilised. On täheldatav pidev magnetiliste omaduste tugevdamine kivimeteoriitidest raudmeteoriitide suunas, sõltuvalt nikkelraua sisalduse suurenemisest. Anomaalsete omadustega eksemplare leidub harva, kusjuures, kõrvalekaldumised on peaaegu alati seletatavad meteoriidi individuaalse omapäraga. Nikkelraua sisaldusest otseselt sõltuv on kivimeteoriitide magnetiline sustseptiiblus. Kõrvalekaldumisi sellest sõltuvusest ei esine üle 5% eksemplaridel ning κ väärtuse järgi on selgelt piiritletav meteoriidi kuuluvus L või H gruppi.

J. GUSKOVA

DIe MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN DER METEORITE AUS DER KOLLEKTION DES INSTITUTS FÜR GEOLOGIE DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER ESTNISCHEN SSR

In 1967 wurden die Meteorite aus der Kollektion des Instituts für Geologie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR auf ihre magnetischen Eigenschaften — die natürliche remanente Magnetisierung I_n und die magnetische Suszeptibilität κ — geprüft. Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines astatischen Magnetometers von Dolginov (Wert der Teilung $\varepsilon = 1,5 - 4,5 \gamma$ mm) (Abb. 1 und 2); möglicher Fehler der Messungen für I_n — 5%, für κ — 10%.

Die erzielten Resultate für 172 Meteorite (107 Steinmeteorite, 14 Mesosiderite, 51 Eisenmeteorite) werden in Tab. 1 dargestellt, wo außerdem das Gewicht des Meteorits in g, sein Gehalt an Nichteisen und seine kurze Charakteristik laut vorhandenen Literaturangaben gebracht wird.

Die Variationskurven der natürlichen remanenten Magnetisierung I_n und der magnetischen Suszeptibilität κ bezeugen (Abb. 3), daß die meisten Steinmeteorite (70%) den Wert von I_n in den Grenzen von $(0-10) \cdot 10^{-3}$ CGS liegen haben. Bei den Mesosideriten weist die Verteilung des Werts von I_n kein deutliches Maximum auf. Bei den meisten Eisenmeteoriten liegt I_n in den Grenzen von $(10-30) \cdot 10^{-3}$ CGS.

In der Verteilung von κ kann das deutlichste Maximum bei Steinmeteoriten innerhalb von $(0-20) \cdot 10^{-3}$ CGS beobachtet werden — nämlich für Meteorite der Gruppe L. Bei Mesosideriten liegt das Maximum der magnetischen Suszeptibilität κ in den Grenzen von $(200-500) \cdot 10^{-3}$ CGS, bei Eisenmeteoriten in den Grenzen von $(500-1500) \cdot 10^{-3}$ CGS.

An Hand von 50 Steinmeteoriten, deren chemische Zusammensetzung in der Literatur angegeben worden ist, wird auf Abb. 4 die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität κ vom Nichteisengehalt dargestellt. Hier kommt die Teilung der magnetischen Suszeptibilität κ in Gruppe L (Gebiet 1) und Gruppe H (Gebiet 2) am deutlichsten zum Vorschein.

Aus den dargebrachten Variationskurven der Werte I_n und κ für die Meteorite Pultusk, Krymka, Pervomaisky Posiolok, Ochansk und Zhowtnevyi Khutor ist ersichtlich, daß die Meteorite der Gruppe H ihren magnetischen Eigenschaften nach weniger einheitlich sind als die Meteorite der Gruppe L; dieses ist augenscheinlich durch die ungleichmäßige Verteilung des Nickeleisens über den ganzen Meteorit zu erklären.

Die besprochene Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Meteorite aus der Kollektion der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR erlaubt es, folgende Schlüsse zu ziehen:

1) sämtliche Meteorite weisen magnetische Eigenschaften auf. Diese Eigenschaften wachsen von den Steinmeteoriten zu den Eisenmeteoriten nach und nach an, was mit der Vergrößerung des Gehalts an Nickeleisen, dem wesentlichen eisenmagnetischen Bestandteil aller Typen, verbunden ist;

2) Anomalien der magnetischen Eigenschaften kommen bei den Meteoriten ziemlich selten vor; die Abweichungen der magnetischen Eigenschaften von den festgestellten Größen können fast immer durch individuelle Eigentümlichkeiten des gegebenen Exemplars erklärt werden;

3) die magnetische Suszeptibilität I_n der Steinmeteorite ist vom Nickeleisengehalt direkt abhängig. Abweichungen von dieser Abhängigkeit kommen bei höchstens 5% der Exemplare vor; die Größe von κ bestimmt deutlich die Zugehörigkeit des Meteorits zur Gruppe L oder H.

Derartige Untersuchungen sind erstmalig; sie sind für die Kenntnis der Natur der Meteorite von großer Wichtigkeit, da die magnetischen Eigenschaften zu den wesentlichsten Charakteristiken des Stoffes gehören. Frühere Untersuchungen einer großen Anzahl von Meteoriten im Labor erlauben die Annahme, daß die magnetischen Eigenschaften der Meteorite außerirdischer Herkunft sind und bei ihrer Entstehung im interplanetaren Raum erlangt worden sind.

Д. КАЛЬО, П. ВИНГИСААР

О РАЗРЕЗЕ РАЙККЮЛАСКОГО ГОРИЗОНТА НА ЮЖНОЙ ОКРАИНЕ ЭСТОНИИ

Стратиграфическая схема силура Эстонии в последнее время постоянно совершенствовалась, уточнялись ее подразделения и их содержание. В связи с ревизией объема юруского горизонта (Нестор, Кала, 1968) была уточнена и нижняя граница райккюлаского горизонта, причем прежние низы горизонта, так наз. каринуские или, частично, пускусские слои, были перенесены в нижележащий горизонт. Но окончательное упорядочение стратиграфии райккюлаского горизонта еще предстоит и поэтому полезно опубликовать его характеристику по одному, на наш взгляд, очень интересному разрезу — по скважине Икла. Наряду с этим в данной статье рассматриваются и некоторые общие вопросы стратиграфии нижнего силура Сев. Прибалтики, связанные с излагаемым материалом.

Структурно-гидрогеологическая скважина № 4 (Икла) пробурена в 1966 г. Гидрогеологической партией Управления геологии СМ ЭССР на юго-западной окраине Эстонии, в селе Икла на берегу Рижского залива.

Район Икла расположен в области наибольшего погружения фундамента в раннем силуре. В отличие от более западной части силурийского бассейна (например, разрез скв. Охесааре на юго-западе о-ва Сааре-маа), где максимальное прогибание приходится на венлок, когда образовалась мощная толща глинисто-мергелевых пород (Аалоз, Кальо, 1960), в данном районе оно началось еще в лландовери образованием мощной толщи известняков райккюлаского горизонта.

Мощность райккюлаского горизонта в скважине Икла 182,5 м (интервал 494,0—311,5 м; см. рис. 2), что в 3—4 раза превышает ранее известные ее значения. Породы здесь несколько более глинистые, но вместе с тем их основные литологические признаки выдерживаются и в данном разрезе: и здесь преобладают светлые желтоватые микрокристаллические известняки с прослоями желтовато- или буровато-серых горизонтально-полосчатых мергелей и глинистых известняков, легко отличающиеся как от перекрывающего глинисто-мергелевого комплекса адавереского и яаниского горизонтов (130,5 м), так и от подстилающих пород юруского горизонта — глинистых комковатых известняков, чередующихся с глинистыми мергелями (31,0 м). С последними, однако, райккюлаский горизонт тесно связан: нижняя его граница постепенная и проходит внутри седиментационного цикла. Вещественный состав пород райккюлаского и юруского горизонтов показан на рис. 1.

Ниже приводится краткая характеристика пород горизонта по отдельным литологическим комплексам снизу вверх (рис. 2).

I комплекс мощностью 16,0 м образует вместе с юрусским горизонтом единый ритм, слагая более известковую часть последнего. Комплекс сложен светлыми желтовато-серыми афанитовыми известняками, пятнисто доломитизированными, с большим количеством пиритизированных ходов червей, заполненных прозрачным крупнокристаллическим кальцитом. Текстура в нижней половине тонкослоистая, комковатая, обусловленная слоями зеленого мергеля, мощность которых уменьшается от 2 см внизу до 0,3—1,0 см у кровли. В комплексе встречены только единичные граптолиты и остракоды.

II комплекс (18,6 м) резко отличается от подстилающего, хотя признаков перерыва на границе нет. Представлен он чередующимися слоями известняков, нередко глинистых, и глинистых мергелей (до глин); последние преобладают. Нижняя часть комплекса (до глубины 471,5 м) сходна с породами юрусского горизонта: это породы зеленоватого цвета, с отчетливой комковатой текстурой (мощность слоев глинистого мергеля 3—5 см, известняков 1—3 см). Выше глубины 471,5 м текстура толсто- и среднеслоистая, слои горизонтальные, мощность их до 10—30 см у глинистых темно-зеленых мергелей и 5 см — у серых полуафанитовых известняков. В первых встречаются тонкие прослойки буровато-серого глинистого сланца. В этом комплексе весьма редко встречаются брахиоподы и граптолиты.

III комплекс (61,9 м) вместе с нижележащими глинистыми слоями образует второй ритм седиментации. Нижняя граница комплекса довольно постепенная, в нижних слоях его прослеживаются еще относительно мощные прослои зеленого мергеля (2—3 см), сменяющиеся выше тонкими буроцветными. Комплекс, несмотря на большую мощность, литологически довольно однородный и представлен светлыми желтовато-серыми среднеслоистыми афанитовыми известняками с ровными, реже волнистыми прослоями серого и бурого мергеля. Часто известняки слабо-глинистые, почти всегда с полосчатой микротекстурой.

В нижней части комплекса (до глубины 439 м) границы чередующихся слоев мергелей и известняков очень резкие, выше чередование симметричное. До глубины 420 м в известняках наблюдаются прослойки известнякового доломита, внешне мало отличающиеся от первых. Мергелевые слои всегда четко обособлены, мощность их обычно 1—2 см.

Для всего комплекса характерно обилие граптолитов, сосредоточенных на сланцеватых плоскостях напластования мергелей. Остатки других организмов не обнаружены, не считая находок некоторых строфоменид в базальных слоях.

IV комплекс (21,8 м), представляющий собой трансгрессивную часть следующего ритма, сложен чередующимися зеленоватато-серым глинистым

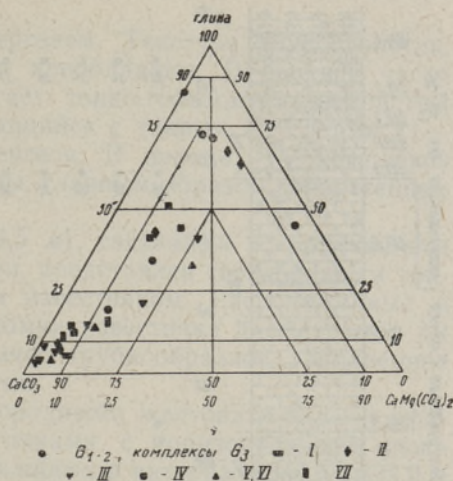
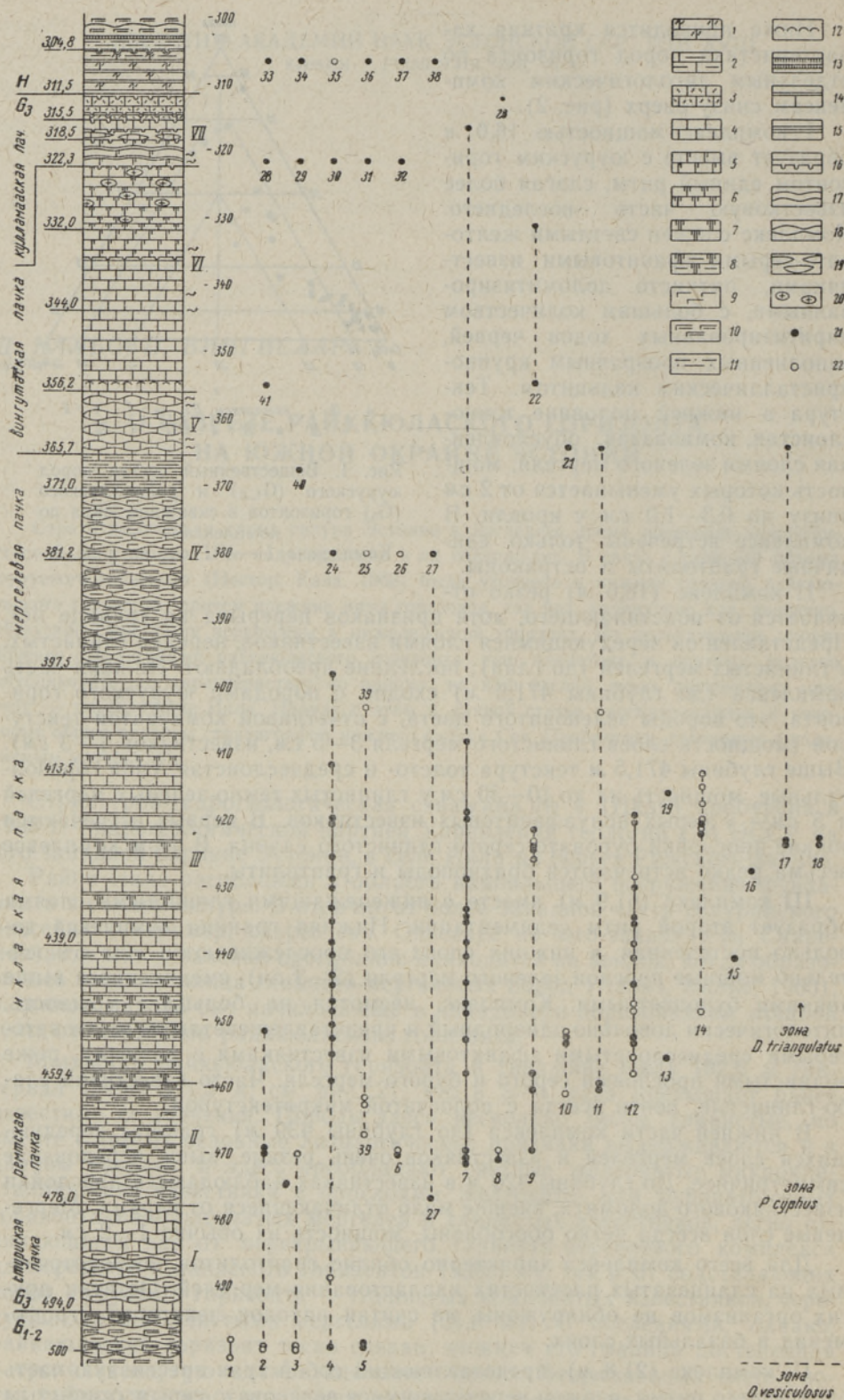


Рис. 1. Вещественный состав пород юрусского (G_{1-2}) и райккюлаского (G_3) горизонтов в скважине Икля по комплексам.

Комплексы I—VII см. на рис. 2.



известняком и зеленым глинистым мергелем. Текстура тонкослоистая, комковатая, слои глинистого мергеля преобладают. В верхней части комплекса (с глубины 371 м) залегает тонко-горизонтальнослоистый светлый глинистый известняк, чередующийся с такими же слоями (1—2 см) темного, зеленовато-серого мергеля. В породах IV комплекса встречаются довольно часто брахиоподы, главным образом тонкостенные строфомениды.

Залегающий выше V комплекс (9,5 м), связанный с граничащими отложениями постепенными переходами, представлен своеобразным тонкослоистым комковатым афанитовым известняком. Расположенные в буровато-сером полосчатом мергеле комки известняка диаметром 1 см всегда содержат в центре гнездо, обычно трубкообразное, заполненное прозрачным кристаллическим кальцитом.

VI комплекс (33,9 м) сложен однородными желтовато-серыми афанитовыми и полуафанитовыми известняками с горизонтальной, реже волнистой средней слоистостью, содержащими в интервале 344,0—332,0 м много пиритизированных ходов илоедов. Слоистость известнякам придают слои буровато-серого, выше зеленовато-серого мергеля мощностью от 1—2 см до 1—2 мм. В верхней части известняки немного доломитизированы и содержат диагенетические конкреции кремня диаметром до 5 см.

Комплекс беден фауной; лишь у основания найден слой (10 см) ракушечника из *Stricklandia lens* (Sow.) и там же — несколько тонких (1 см) слоев круподетритового известняка.

Верхняя граница комплекса литологически резкая и выражена пиритизированной поверхностью перерыва.

Рис. 2. Распространение граптолитов, остракод и брахиопод в разрезе райккюлаского горизонта в скважине Икла.

Легенда литологической колонки: 1 — известняк мелкодетритистый шламовый; 2 — известняк глинистый; 3 — известняк микрокристаллический шламовый; 4 — известняк афанитовый и полуафанитовый; 5 — то же доломитистый; 6 — то же доломитовый; 7 — доломит известковый; 8 — то же глинистый; 9 — мергель; 10 — то же глинистый; 11 — глина известковая; 12 — биоморфный слой; 13 — слой метабентонита; 14 — чередование известняков с мергелем; 15 — то же со сланцеватым мергелем; 16 — горизонтальнослоистая текстура и поверхность перерыва; 17 — волнисто-слоистая текстура; 18 — комковатая текстура; 19 — линзовидная текстура; 20 — конкреции кремня; 21 — вид определен точно; 22 — вид определен как *conformis* или *affinis*.

Распространение характерных представителей фауны. Граптолиты:

1 — *Paraclimacograptus* aff. *innotatus* (Nich.); 2 — *Pribylograptus sandersoni* (Lapw.); 3 — *P. incommodus* (Törnq.); 4 — *Rhaphidograptus toernquisti* (E. & W.); 5 — *Dimorphograptus confertus* (Nich.); 6 — *Climacograptus rectangularis* M'Coy; 7 — *Pseudoclimacograptus hughesi* (Nich.); 8 — *Pernerograptus revolutus revolutus* (Kurck); 9 — *Glyptograptus tamarisus* Nich.; 10 — *Pribylograptus atavus* (Jones); 11 — *Pristiograptus* sp. nov., aff. *gregarius* (Lapw.); 12 — *Demirastrites triangulatus* (Harkn.); 13 — *Petalograptus* sp.; 14 — *Pristiograptus gregarius* (Lapw.); 15 — *Campograptus elongatus* (Törnq.); 16 — *Climacograptus scalaris* His.; 17 — *Monograptus gemmatus* (Barr.); 18 — *M. intermedius* (Carr.); 19 — *Demirastrites triangulatus raitzhainiensis* Eisel; 20 — *Campograptus communis* (Lapw.); 21 — *Petalograptus minor* Elles; 22 — *Rhadinograptus jurgensonae* Obut; 23 — *Climacograptus* sp.

Остракоды: 24 — *Polyzygia estonica* Neck.; 25 — *Microcheilinella* cf. *lubrica* (Stumb.); 26 — *Bythocypris* cf. *diffusa* Stumb.; 27 — *Altha modesta* Neck.; 28 — *Craspedobolbina permira* Sarv; 29 — *Bolbibolbia estona* Sarv; 30 — *Aitilia senecta* Sarv; 31 — *Neoprimitiella litvaensis* (Neck.); 32 — *Bythocyproidea sarvi* Neck.; 33 — *Leperditella gregaria* Sarv; 34 — *Arcuaria triangulata* Neck.; 35 — *Silenis* cf. *subtriangularis* Neck.; 36 — *Rectella aequalis* Neck.; 37 — *Microcheilinella acutafinis* (Neck.); 38 — *M. semibulbosa* (Neck.).

Брахиоподы: 39 — *Glossia* cf. *obovata* (Sow.); 40 — *Atrypa hedei* Struve; 41 — *Stricklandia lens* (Sow.).

IV—VI комплексы слагают третий седиментационный ритм, характеризующийся, подобно двум нижним, довольно мощными и однородными литологическими комплексами, сменяющими друг друга нормально, без признаков перерыва. В качестве регрессивной части с некоторой условностью сюда же можно включить VII комплекс.

Верхи райккюлаского горизонта литологически более пестрые, поэтому в следующий комплекс объединены довольно маломощные разнообразные слои, разграниченные поверхностями перерыва.

VII комплекс (10,8 м) начинается синевато-серым (из-за обилия пиритизированных ходов) микрокристаллическим копролитовым известняком, чередующимся с темно-серым глинистым мергелем (3,8 м). Текстура тонкослоистая, комковатая. В этих слоях встречаются поверхности перерыва. Выше следует палевый полуафанитовый известняк с тонкой линзовидной слоистостью (1,5 м). Постепенно эти слои переходят в среднеслоистый плотный светло-палевый афанитовый известняк с двумя прослойками (2 см) крупнодетритового ругозово-мшанково-криноидного известняка (1,4 м). Верхняя часть комплекса (4 м) представлена желтовато-серым среднеслоистым микрокристаллическим детритистым известняком. Из фауны встречены строматопороидеи, табуляты, граптолиты.

В отличие от описанных слоев, низы адавереского горизонта мощностью 6,7 м (интервал 311,5—304,8 м) имеют трансгрессивный характер и представляют собой чередование светло-серых мелкодетритисто-шламовых известняков и темно-серых, содержащих детрит мергелей на общем фоне увеличения глинистости снизу вверх. В кровле комплекса — слой (0,4 м) зеленовато-серого тонкослоистого глинистого известняка, изобилующего лимонитизированными ходами и содержащего не менее семи лимонитизированных поверхностей перерыва. Выше разрез адавереского и яаниского горизонтов представлен мощным комплексом глинистых мергелей.

Литостратиграфическое расчленение райккюлаского горизонта в скважине Икла и его сопоставление с другими разрезами производится сравнительно легко, поскольку, как было уже сказано, по литологическому характеру разрез, несмотря на большие мощности, в принципе мало отличается от соответствующих разрезов Средней Эстонии.

I и II комплексы соответствуют выделенным впервые на территории Латвии стурской и ремтской пачкам (Гайлите, Рыбникова, Ульст, 1967). В разрезе Икла эти пачки почти ничем не отличаются от их типовых разрезов. Горизонтальнослоистые афанитовые и полуафанитовые известняки, чередующиеся ритмично с мергелями и представляющие III комплекс, не имеют в Эстонии себе подобных, за исключением разрезов сравнительно близко расположенных скважин Абья и Хольдре. Наиболее типичны эти породы в настоящем разрезе, где они к тому же хорошо охарактеризованы большим количеством граптолитов.

Вышесказанное позволяет считать III комплекс самостоятельным литостратиграфическим подразделением, для которого здесь предлагается название «иклаская пачка».

IV комплекс сходен с большей частью разреза райккюлаского горизонта скважины Охесааре. Его также целесообразно выделить в качестве самостоятельного литостратиграфического подразделения; в настоящей статье мы называем данный комплекс просто мергелевой пачкой. Вышележащая афанитовая толща (V—VI комплексы) является, вероятно, несколько видоизмененным аналогом вингутаской пачки северных разрезов (см. Юргенсон, 1966). По сравнению с разрезом сква-

жины Пярну в Икла афанитовые и полуафанитовые породы вингутаской пачки содержат больше глинистого материала как в самой породе, так и в виде прослоев. Последний, VII комплекс, в породах которого появляется детрит, можно с большой вероятностью рассматривать как аналог кулламааской пачки.

Нижняя граница райккюлаского горизонта проводится нами в разрезе скважины Икла на глубине 494,0 м (по подошве афанитовых известняков стурской пачки). Основным критерием при этом служит резкая смена литологического характера отложений — зеленые глинистые мергели с прослоями комковатых известняков на этом уровне заменяются светлыми тонкослоистыми комковатыми афанитовыми известняками. Резкость границы и ее выдержанность (аналогичная литологическая смена прослеживается на большой территории) являются удобными отличительными признаками для проведения границы горизонта. Этими признаками в настоящее время и пользуются, хотя ряд причин заставляет усомниться в синхронности принятой границы. Во-первых, в северных и западных разрезах (скв. Пярну, Сурвакюла, Эйамаа, Охесааре и др.) в пределах райккюлаского горизонта прослеживаются только два седиментационных ритма, а в Икла прибавляется внизу еще один, вернее его известковая верхняя часть. Последняя, как можно предполагать, образовалась, вероятно, раньше афанитовых известняков вингутаской пачки северных разрезов. Отсутствие признаков перерыва в основании стурской пачки, в то время когда в более северных районах наблюдаются, как правило, поверхности перерыва, также говорит о возможном выпадении из разреза некоторых пограничных слоев. Кроме того, логичнее было бы провести границу горизонтов не внутри ритма, а между ними. Во-вторых, вызывают сомнение некоторые палеонтологические данные. Так, в стурской пачке встречены, кроме редких *Climacograptus* sp. и *Rhaphidograptus* cf. *toernquisti* (E. & W.), остракоды *Microcheilinella* sp. sp., *Rectella* sp., *Primitiella* ? sp., *Neoprimitiella* sp., которые из-за плохой сохранности не могут быть точно определены, но, по заключению Л. Сарва, более сходны с остракодами юруского горизонта.

В ремтской пачке состав фаунистического комплекса несколько изменяется — здесь больше граптолитов (рис. 2), часть которых была распространена уже ниже, и появляются некоторые новые остракоды — *Altha modesta* Neck., *Silenis* sp., *Primitiella* ? sp. п., трилобиты — *Acernaspis* sp. п. с (по данным Р. П. Мянниль; находки с глубины 461,4 и 472,8 м). Первая и последняя из перечисленных форм обыкновенно встречаются в райккюласком горизонте, а остальные более характерны для юруского горизонта или же ничего определенного не говорят.

Некоторое изменение фаунистического комплекса и начало нового ритма седиментации указывают на возможность проведения нижней границы райккюлаского горизонта по подошве ремтской пачки. Но так как по граптолитам стурская и ремтская пачки, вместе взятые, почти совпадают с зоной *Pristiograptus cyphus* (ее нижняя граница проходит немного ниже подошвы стурской пачки, примерно на глубине 500 м; рис. 2), то возможен и третий вариант проведения нижней границы райккюлаского горизонта — по подошве иклаской пачки, т. е. по подошве зоны *Demirastrites triangulatus*. Последний вариант удобен в том смысле, что указанная граница совпадает с границей нижнего и среднего лландовери, принятой в СССР (Никифорова, Обут, 1965).

Из сказанного возникает вопрос: с каким из названных уровней синхронна нижняя граница райккюлаского горизонта в Средней Эстонии? Данные о распространении граптолитов в разрезах скважин Выхма, Ки-

рикукюла, Курси, Охесааре, Отепя, Пярну, Сурвакюла и др. показывают, хотя и не очень четко, что подошва райккюлаского горизонта в этом районе находится на уровне зоны *Pristiograptus cyphus* (Кальо, 1967). Следовательно, находящиеся в пределах одной и той же зоны подошвы стурской и ремтской пачек могут быть грубо (с ошибкой примерно на ползоны) одновозрастны с нижней границей на севере. Учитывая также данные Л. Гайлите, М. Рыбниковой и Р. Ульст (1967) по латвийским скважинам, мы видим, что резкое изменение характера осадконакопления происходит почти одновременно на сравнительно большой территории и поэтому, несмотря на высказанные выше сомнения, указывающие на большую сложность в деталях, нижнюю границу вполне можно провести по подошве афанитовых известняков, расположенной на уровне низов зоны *Pristiograptus cyphus*. К северу эта граница может незначительно повыситься во времени.

Большой интерес в разрезе скв. Икла представляет зональная стратиграфия по граптолитам.

Верхняя граница зоны *Orthograptus vesiculosus* проведена условно на глубине 500 м. Ниже этого уровня встречен только *Paraclimacograptus* aff. *innotatus* (Nich.), а выше наряду с типичным представителем зоны *O. vesiculosus* — *Dimorphograptus confertus* (Nich.) — встречаются и прижбылограпты (рис. 2), указывающие на зону *Pristiograptus cyphus*. Так как *Dimorphograptus confertus* (Nich.) найден А. Обутом и Р. Соболевской (1966) в зоне *P. cyphus*, то можно думать, что уровень этих находок является низами зоны *P. cyphus*.

Нижняя граница зоны *Demirastrites triangulatus* фиксируется хорошо. Интересно отметить, что в самых нижних слоях этой зоны, может быть даже до появления *D. triangulatus*, встречаются весьма многочисленные *Pristiograptus* aff. *gregarius* (Lapw.) (рис. 2). Это, вероятно, новый пристиограпт, очень похожий на *P. gregarius*, но имеющий постоянно более редко расположенные теки — 8 тек на 10 мм. Редкие находки этой формы сделаны и выше этих слоев.

Выше по разрезу появляются виды (рис. 2), встречающиеся и в следующей зоне — *Demirastrites convolutus*, но бесспорных представителей этой зоны там пока не найдено.

По распространению найденных форм можно заключить, что в скважине Икла мергелевая пачка и низы вингутаской пачки находятся примерно на уровне верхней части широкой зоны *Pristiograptus gregarius*. Следовательно, в Икла, так же как и в северных скважинах, слои с *Rhadinograptus jurgensonae* Obus составляют верхи среднего лландовери.

Верхняя граница райккюлаского горизонта в скважине Икла достаточно четко проводится по остракодам (рис. 2).

Таким образом, райккюлаский горизонт на юге Эстонии охватывает среднюю, наиболее карбонатную часть разреза лландовери, расчленяется на определенные литостратиграфические пачки и имеет достаточно четкие биостратиграфические границы.

ЛИТЕРАТУРА

- Аалоз А., Кальо Д. 1962. Краткий обзор силурийских отложений в скважине Охесааре (о-в Сааремаа). Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 10.
Гайлите Л. К., Рыбникова М. В., Ульст Р. Ж. 1967. Стратиграфия, фауна и условия образования силурийских пород Средней Прибалтики. Рига, «Зинатне».
Кальо Д. 1967. О возрасте нижних горизонтов силура Эстонии. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 1.

- Нестор Х. Э., Кала Э. А. 1968. Ревизия стратиграфии низов силура Северной Прибалтики. В сб.: Стратиграфия нижнего палеозоя Прибалтики. Вильнюс.
- Никифорова О. И., Обут А. М. 1965. Силурийская система. Стратиграфия СССР. М., «Недра».
- Обут А. М., Соболевская Р. Ф. 1966. Граптолиты раннего силура в Казахстане. М., «Наука».
- Юргенсон Э. А. 1956. Литология лlandoверийских отложений Эстонии. Институт геологии Академии наук Эстонской ССР. Таллин.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР
Управление геологии СМ ЭССР

Поступила в редакцию
27/VIII 1968

D. KALJO, P. VINGISAAR

RAIKKÜLA LADEME LÄBILÕIKEST EESTI LÕUNAPIIRIL

Kirjeldatakse Ikla puursüdamiku läbilõiget, milles raikküla lademe osas eristatakse sturi, remte, ikla (esmakordselt), merglite, vinguta ja kullamaa kihistik. Hoolimata umbes kolm korda suuremast paksusest (182,5 m) on Ikla lademe litoloogiline ilme küllaltki sarnane põhjapoolsetel aladel esinevale. Läbilõikes on esindatud *Orthograptus vesiculosus*'e, *Pristiograptus cyphus*'e ja *P. gregarius*'e tsooni (*sensu lato*) graptoliidid. Lademe alumise piirina vaadeldakse litoloogiliselt hästi markeeritud ja praktiliselt *P. cyphus*'e tsooni alguse tasemel asuvat sturi kihistiku alumist piiri. Samal ajal osutavad mitmed asjaolud võimalusele alustada raikküla ladet mõnevõrra kõrgemalt.

D. KALJO, P. VINGISAAR

ON THE SEQUENCE OF THE RAIKKÜLA STAGE IN SOUTHERNMOST ESTONIA

The authors present a description of the section of the Raikküla Stage in the structural-hydrogeological borehole No. 4, in the village of Ikla on the Baltic Sea, on the border of the Estonian and Latvian SSR. In the lithological column (Fig. 2) the following legends have been used: 1 — muddy fine-detritic limestone; 2 — clayey limestone; 3 — fine-crystalline muddy limestone; 4 — aphanitic and semiaphanitic limestone; 5 — dolomitic limestone; 6 — dolomite-limestone; 7 — calcareous dolomite; 8 — clayey dolomite; 9 — marl; 10 — clayey marl; 11 — calcareous clay; 12 — biomorphic layer; 13 — metabentonitic layer; 14 — intercalation of limestones and marl; 15 — intercalation of limestones with shales; 16 — horizontal-layered structure and discontinuity surface; 17 — wavy-layered structure; 18 — nodular structure; 19 — lenticular structure; 20 — siliceous concretion; 21 — precisely defined species; 22 — species defined as conformis or affinis. The denominations of the found graptolites, ostracodes and brachiopods are presented in the Russian text of Fig. 2. Figure 1 shows the composition of the rocks of the Juuru (G_{1-2}) and Raikküla (G_3) Stages in the borehole of Ikla. The complexes I—VII are in accordance with Fig. 2.

In comparison with the sections situated in the northerly direction, the Raikküla Stage in the borehole of Ikla is about three times thicker, whereas the lithological character of the stage is in general the same. The following members may be defined (from bottom to top): the Sturi, Remte, Ikla, marly, Vinguta and Kullamaa members. Of those, the Ikla member has been defined for the first time, its distribution in Estonia is limited to the southernmost part of the country, only. The lower boundary of the stage passes along the lithologically clearly defined base of the Sturi member, i. e. near the base of the *Pristiograptus cyphus* zone. Some considerations are also presented, which point to the possibility of drawing this boundary along the base of the Remte or Ikla members. In the lowermost parts of the *P. cyphus* zone, some representatives of the *Orthograptus vesiculosus* zone are stated — *Dimorphograptus confertus* (Nich.) (Fig. 2). Besides the above-mentioned, the *Demirastrites triangulatus* zone is also well represented in the borehole of Ikla; the lowermost part of that zone is characterized by the presence of a probably new species — *Pristiograptus* aff. *gregarius* (Lapw.). The marly member is probably distributed at the level of the upper part of the *Pristiograptus gregarius* zone *sensu lato*, and the beds with *Rhadinograptus jurgenssonae* Obut form the upper part of the Middle Llandovery. Together with the latter the high form of *Stricklandia lens* is also distributed.

Х. ВИЙДИНГ, Э. ЛЬЮКЕНЕ

СРЕДНЕВАЛДАЙСКИЕ МЕЖСТАДИАЛЬНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В ПЭЭДУ (ЮГО-ВОСТОЧНАЯ ЭСТОНИЯ)

Ход отступления ледникового покрова в верхневалдайское время от границы его максимального распространения до полного стаивания льда в Скандинавском центре оледенения довольно хорошо изучен. Иногда он маркируется в рельефе четко выраженными краевыми образованиями, а в разрезах — находками межстадиальных отложений, возраст которых в некоторых случаях точно установлен радиоуглеродным методом (Серебрянный, Раукас, 1966 и др.). Гораздо меньше имеется данных о более древних межстадиалах валдайского времени. Соответствующие последним отложения в основном снесены вновь наступающим ледником или же погребены под более молодыми ледниковыми отложениями.

Одним из известных местонахождений более древних межстадиальных отложений последнего, валдайского, оледенения в Эстонии является местонахождение Карукюла. Межморенные органогенные осадки Карукюла, согласно интерпретации К. Орвику и Р. Пиррус (1965), можно сопоставить с межстадиальными отложениями Брёрупа (возраст около 59 000 лет) в Западной Европе. Более поздними радиоуглеродными датировками возраст органического материала из Карукюла определен примерно в 48 100 лет (Пуннинг и др., 1967а), т. е. он немного моложе отложений брёрупского межстадиала.

В данном сообщении приводится предварительное описание еще одного местонахождения межстадиальных отложений, по-видимому, одновозрастных с карукюласкими. Это местонахождение, расположенное в Юго-Восточной Эстонии, представляет несомненный интерес для уточнения стратиграфии верхнего плейстоцена в Эстонии. Об интересной находке погребенного торфа в разрезе колодца в Пээду авторам настоящей статьи сообщил в 1964 г. преподаватель Тартуского государственного университета Г. Дементьев. Слой торфа с крупными остатками древесины (пня сосны) был обнаружен там при заложении колодца под мореной, на глубине 7 м. При ознакомлении с разрезом колодца общей глубиной 22 м были документированы четвертичные отложения и отобраны образцы из трех различных горизонтов морены, а также из торфа и встречающейся в нем древесины.

Отмеченный выше колодец находится в Юго-Восточной Эстонии, в 25 км к югу от Тарту, в южной части дачного района Пээду. Окружающая местность представляет собой волнистую моренную равнину, прорезанную здесь долиной р. Эльва. Местонахождение межстадиальных отложений расположено в 120 м от левого склона долины.

В стенке колодца обнажились следующие отложения:

200 см морена красновато-бурая, с галькой и валунами известняков и кристаллических пород. (обр. 1. Верхние 50 см морены выветрены под влиянием почвообразующих процессов).

- 80 см морена буровато-серая, песчаная, с гравием и галькой известняков и кристаллических пород. Подошва слоя более песчаная и богата гравием.
- 150 см морена буровато-серая, глинистая, с галькой известняков и кристаллических пород.
- 220 см морена серая, глинистая, плотная (обр. 2). Переходы между разновидностями буровато-серых и серой морен более или менее постепенные.
- 50 см песок от мелко- до среднезернистого, желтовато-бурый, косо-слоистый.
- 35 см торф коричневатого-черный, высокой степени разложения, с остатками сосновой древесины и сосновых шишек. На поверхностях наслоения иногда наблюдается присыпка тонкозернистого песка. Мощность слоя торфа в разрезе колодца 25—35 см. Нижняя граница торфа нечеткая, переходная.
- 60 см песок мелкозернистый, буровато-серый, с линзовидными гнездами серой глины и торфа около верхней границы слоя. Продолговатые линзочки торфа расположены по косым слоям.
- 80 см песок средне- и крупнозернистый, желтовато-бурого, в нижней части серого цвета. Местами в песке наблюдаются гнезда с интенсивной пигментацией гидроокислами железа.
- 30 см морена серая, гравийная, с галькой известняков, плотная, среднесцементированная (обр. 3).
- 1250 + см девонский песчаник мелкозернистый, красновато-бурый, косо-слоистый, с мелкими прослоями алевролитов и глин.

Типичная для Южной Эстонии красновато-бурая морена широко распространена на моренных равнинах окрестностей Пээду. Красно-бурая морена, залегающая непосредственно на песчаниках девона, обнажается местами на мощность 2—3 м на склонах долины Эльва, недалеко от описанного местонахождения. Поэтому можно предположить, что на месте описанного разреза существует неглубокая погребенная долина, врезанная в песчаники арукюласких слоев среднего девона. В пользу такого предположения говорят как текстурные особенности песков, подстилающих торф, так и обильное присутствие песчинок в торфе. Последний, по-видимому, представляет собой образование поймы, временно затопленной половодьями. На автохтонность слоя торфа указывает отчетливая горизонтальная слоистость, а также находка в нем довольно крупных остатков древесины. В то же время гнезда и катуны глин и линзы торфа в подстилающих аллювиальных песках принесены сюда, вероятно, из болотных отложений, распространенных в районах верховья реки. Покрывающие торф косослоистые пески являются опять-таки типичными аллювиальными песками. Вполне возможно, что верхняя часть торфа эродирована.

Органогенные отложения Пээду, согласно предварительным данным Э. Лийвранд, содержат пыльцу ольхи (около 50%), ели, сосны и пихты, а из широколиственных — зерна граба и вяза (Пуннинг и др., 1967б). Такой состав пыльцы имеет некоторое сходство с составом спорово-пыльцевых комплексов, полученных К. Орвику и Р. Пиррус (1965) из отложений Карукюла.

Абсолютный возраст этих отложений определен по древесине сосны, встреченной в торфе, в $39\,180 \pm 1960$ лет (ТА-136). Определение выполнено Я.-М. Пуннингом в лаборатории геобиохимии Института зоологии и ботаники АН ЭССР в 1967 году (Пуннинг и др., 1967а). По образцу торфа, отобранному с того же местонахождения К. Каяком, получен значительно меньший возраст — $20\,673 \pm 100$ лет (ТА-63) (Лийва и др.,

1966). Такая резкая разница в полученных результатах объясняется, по-видимому, значительным «омоложением» пробы торфа, отобранной значительно позднее заложения колодца. Если считать возраст погребенной древесины сосны более правдоподобным, то органогенные отложения в Пээду следует отнести к средневалдайскому периоду потепления. Близкий к этому возраст имеют, вероятно, и подстилающие торфяной слой аллювиальные пески с линзами и кусками торфа. Залегающая на ложе погребенной долины серая морена вероятнее всего связана с предшествующей стадией наступания ледника в Южной Эстонии. Сохранение маломощного слоя более древней морены на ложе погребенной долины с последующим перерывом в осадконакоплении нам кажется неправдоподобным.

Таким образом, судя по имеющимся данным об абсолютном возрасте подморенных органогенных отложений в Карукюла и Пээду, во время средневалдайского потепления значительная часть территории Эстонии была свободна от материкового льда довольно длительное время. Но, к сожалению, точное сопоставление этих разрезов пока еще невозможно из-за отсутствия полной палинологической характеристики органогенных отложений Пээду. Кроме того, желательно повторить радиоуглеродные определения погребенных органогенных материалов из обоих местонахождений.

В покрывающей органогенные отложения 6,5-метровой моренной толще в Пээду выделяются по макролитологическим признакам две разновидности морены: красновато-бурая песчанисто-глинистая (мощностью 2 м) и буровато-серая до серой песчано-гравистая до глинистой (мощностью 4,5 м).

Для лучшей характеристики морен различного облика отобранные из трех моренных слоев образцы были подвергнуты минералогическому анализу.

Судя по данным анализа (таблица), эти морены, несмотря на близкий минералогический состав, отличаются по некоторым качественным и количественным показателям. Например, для красно-бурой морены (обр. 1) характерно присутствие небольшого количества зерен силлиманита и значительное содержание мусковита, а среди легких минералов — большого количества полевых шпатов. В верхней морене отсутствуют, как правило, зерна карбонатов, довольно часто встречающиеся в глинистой серой морене (обр. 2). Последняя бедна мусковитом и гидроксидами железа. Нижняя серая морена (обр. 3) отличается от других наличием небольшого количества пирита. В то же время по содержанию большинства аллотигенных тяжелых минералов описываемые морены существенно не отличаются друг от друга. Колебания в количествах отдельных минералов не выходят за пределы изменений, характерных для разновозрастных гляциальных отложений. Это указывает на единую область сноса обломочного материала, а следовательно, и на незначительные изменения направления движения ледника в течение всего рассматриваемого времени на юго-востоке Эстонии.

Возраст нижней серой морены, залегающей в основании четвертичных отложений разреза и относимой к первой половине валдайского оледенения, а также верхней красно-бурой, относимой к лужской (хааньяской) стадии, не вызывает, на наш взгляд, сомнений. Остается открытым вопрос о возрасте серой глинистой морены, залегающей над органогенными отложениями Пээду. Возможно, что она верхневалдайская, но во всяком случае древнее лужской стадии.

Из сказанного следует, что серые морены, нередко устанавливаемые в Южной Эстонии под красно-бурой мореной, не обязательно являются

Содержание минералов в образцах морен Пээду, %

Минералы	Обр. 1		Обр. 2		Обр. 3	
	0,25— 0,10 мм	0,10— 0,05 мм	0,25— 0,10 мм	0,10— 0,05 мм	0,25— 0,10 мм	0,10— 0,05 мм
Легкие минералы						
Кварц	83,0	81,2	74,0	57,2	76,7	77,4
Полевые шпаты	16,1	16,7	9,7	11,6	11,5	14,9
Мусковит	0,6	0,6	0,6	0,2	3,8	3,1
Биотит	0,3	1,5	6,7	21,2	1,9	1,5
Карбонаты	—	—	9,0	9,8	6,1	3,1
Тяжелые минералы						
Выход тяжелой фракции	0,26	2,03	1,11	1,77	0,56	1,27
Аллотигенные:						
Ильменит	13,6	18,2	11,8	28,0	18,0	18,2
Магнетит	3,1	4,3	1,5	3,0	0,7	0,5
Гранат	38,1	23,4	39,2	17,1	41,3	12,1
Циркон	0,5	6,2	0,8	11,7	3,8	4,7
Апатит	0,9	7,2	1,4	4,9	0,5	7,7
Турмалин	0,9	3,1	1,9	0,9	1,4	1,5
Ставролит	1,4	0,6	1,1	0,8	1,4	0,7
Эпидот	2,4	0,6	0,6	1,5	0,5	2,9
Циозит	—	—	—	0,4	—	0,4
Роговая обманка	32,4	27,2	29,8	25,8	25,0	42,8
Пироксены	4,8	4,6	5,5	2,7	1,7	1,8
Дистен	—	—	—	0,2	—	—
Силлиманит	1,4	1,6	—	—	—	—
Рутил	—	1,6	0,3	1,5	—	2,4
Титанит	—	—	—	0,2	—	—
Аутигенные минералы и слюды:						
Мусковит	24,5	7,3	—	—	0,4	0,2
Биотит	30,6	35,0	27,2	24,5	15,0	3,8
Гидроокислы железа	1,8	1,7	0,6	0,4	2,6	1,4
Лейкоксен	—	0,3	0,2	0,4	1,0	0,8
Пирит	—	—	—	—	1,3	1,5
Коллофан	0,5	1,1	6,1	3,9	5,7	3,6

моренами среднеплейстоценового возраста. По нашему мнению, они скорее всего представляют собой отложения стадий валдайского оледенения. На разновозрастность фиолетово-серой морены Южной Эстонии указал и А. Раукас (1963), который по литологическому составу и характеру выделил среди них среднеплейстоценовые и стадиальные морены валдайского оледенения.

ЛИТЕРАТУРА

- Лийва А., Ильвес Э., Пуннинг Я.-М. 1966. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники Академии наук Эстонской ССР. Изв. АН ЭССР, Серия биол., 14, № 1.
- Орвику К. К., Пиррус Р. О. 1965. Межморенные органогенные отложения в Карукюла (Эстонская ССР). В сб.: Литология и стратиграфия четвертичных отложений Эстонии. Инст. геол. АН ЭССР. Таллин.
- Пуннинг Я.-М., Ильвес Э., Лийва А. 1967а. Список радиоуглеродных датировок Института зоологии и ботаники Академии наук Эстонской ССР. Сообщение II. Изв. АН ЭССР, Биология, 16, № 4.

- Пуннинг Я.-М., Раукас А. В., Серебрянный Л. Р. 19676. Геохронология последнего оледенения Русской равнины в свете новых радиоуглеродных датировок ископаемых озерно-болотных отложений Прибалтики. Материалы II симпозиума по истории озер Северо-Запада СССР (23—28 мая 1967). Минск.
- Раукас А. В. 1963. Литология разновозрастных морен Эстонской ССР. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, XII.
- Серебрянный Л. Р., Раукас А. В. 1966. Трансбалтийские корреляции краевых ледниковых образований позднего плейстоцена. В сб.: Верхний плейстоцен. Стратиграфия и абсолютная геохронология. М.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР
Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
12/XII 1968

H. VIIDING, E. LOOKENE

KESK-VALDAI INTERSTADIAALSED SETTED PEEDUL (KAGU-EESTIS)

Peedu moreenialused organogeensed setted avastati 1964. aastal kaevu kaevamisel 7 m sügavusel. Artiklis esitatakse selle leiukoha geoloogiline kirjeldus ning erivanuseliste moreenide mineraloogilise koostise iseloomustus. 0,35 m paksuses turbakihis leitud männipuidu järgi saadi radioaktiivse süsiniku meetodil organogeensete setete absoluutseks vanuseks 39180 ± 1960 (TA-136) aastat, mis lubab pidada neid kesk-valdai interstadiaalseteks seteteks. Peedu leiukoha turba esialgse palünooloogilise analüüsi põhjal võib konstateerida ühiseid jooni Karuküla interstadiaalse leiukoha suirakompleksidega. Mõlema leiukoha organogeensete setete kujunemisele kesk-valdai sama soojaaja vältel viitab ka nende lähedane absoluutne vanus.

Turvast loetakse lasumussuhete põhjal aeg-ajalt üleujutatud jõelammi setteks, mis koos lamava ja lasuva õhukese põimkihilise alluviaalse liivakihi kuhjus devoni liivakividesse uuristunud orgu. Mineraloogiliselt koostiselt ei erine kvaternaarsete setete lamamis esinev hall moreen nimetamisväärselt turbakihti katvast ülemisest pruunikaspunasest ja selle all olevast pruunikashallist või hallist moreenist. Sellele tuginedes loetakse ka orgaaniliste setete lamamis esinev moreen valdai jäätumisaegseks moodustiseks ja eeldatakse mandrijää liikumissuuna suhtelist püsivust Kagu-Eestis kogu ülempleistotseeni vältel.

H. VIIDING, E. LOOKENE

MIDDLE VALDAI INTERSTADIAL DEPOSITS AT PEEDU (SE ESTONIA)

The under-morainic organogenic deposits of Peedu were discovered in 1964 at the digging of a 7-metre-deep well. The authors present a geological description of the deposit as well as the mineralogical composition of the different-aged tills. On the basis of the radioactive carbon method applied to the pine-wood remains found in a 0.35-metre-thick peat layer, the absolute age of the deposits was stated as $39,180 \pm 1960$ (TA-136) years, which allows to include them into the Middle Valdai interstade. According to preliminary palynological analysis of the peat of Peedu deposit, one may state features in common with the pollen complex of the interstadial deposit of Karuküla. The approximately equal absolute age of both the deposits points to those organogenic sediments being formed during the same warm period in the Middle Valdai.

According to bedding relations, the peat layer is considered to be a sediment of the river flat, overflowed from time to time; the peat layer, together with the underlying and overlying thin layer of obliquely laminated alluvial sand, accumulated in the valley formed in the Devonian sandstones. In its mineralogical composition, the grey till occurring in the Quaternary deposits does not differ to any considerable extent from the upper, reddish-brown one, overlying the peat layer, or from the underlying brownish-red or grey till. On those grounds, the till occurring under the organic deposits is likewise considered to have been formed during the Valdai glaciation, and the direction of the movement of the continental ice in Southeast Estonia is assumed to have been relatively constant throughout the entire Upper Pleistocene.

ЭРНА ЧЕБАН

ОДИН ИЗ ВАРИАНТОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ГОРОДА ТАЛЛИНА

Существующее водоснабжение г. Таллина базируется на использовании поверхностных и подземных вод. Водохранилищем поверхностных вод является оз. Юлемисте, запасы которого пополняются по каналу из р. Пирита. Основным источником водоснабжения за счет подземных вод является лонтоваско-гдовский водоносный комплекс, при эксплуатации которого городу подается более 56 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ высококачественной подземной воды. Правда, исторически уже сложилось так, что основная часть ее расходуется на нужды промышленных предприятий и учреждений, в ведении которых находятся скважины, и только одна треть общего водоотбора идет в коммунальный водопровод.

Интенсивное развитие народного хозяйства и рост культурного благосостояния трудящихся приводят к значительному росту водопотребления. Одним из наиболее дефицитных районов Эстонии в водохозяйственном отношении является столица республики — Таллин.

Недостаточная обеспеченность местными водными ресурсами послужила причиной более детального изучения условий водообеспеченности Таллина в настоящее время и на ближайшую перспективу (Jakobson и др., 1967; Чебан, 1967; Tšeban, 1968, 1969; Эйпре, 1967). Генеральной схемой использования и охраны водных ресурсов Эстонской ССР предусмотрено покрыть перспективную водопотребность за счет поверхностных вод (Kaljumäe и др., 1967). Разработанные для варианта использования поверхностных вод водохозяйственные мероприятия предусматривают сбор и переброску в оз. Юлемисте всех наиболее крупных поверхностных водотоков на расстоянии до 100 км от города, включая верховье р. Пярну. В дальнейшем предусматривается использование поверхностных вод Чудского озера. Преимуществом варианта использования поверхностных вод является возможность, помимо разрешения проблемы водоснабжения, улучшить санитарное состояние водотоков Северной Эстонии. Его недостатком является подверженность воды непосредственному загрязнению и относительно невысокое качество получаемой воды даже после соответствующих очисток, а также сомнительный экономический эффект.

Ниже рассматривается вариант покрытия нужд хозяйственно-питьевого водоснабжения за счет использования подземных вод.

Краткий обзор гидрогеологического строения района

В гидрогеологическом строении рассматриваемого района (до 100 км от города в направлении на юго-запад и восток) принимают участие следующие водоносные горизонты и комплексы (сверху вниз): четвер-

тичный, силурийский, ордовикский, пакерортско-пиритаский (кембро-ордовикский) и лонтоваско-гдовский (кембро-вендский). Последний благодаря наличию выдержанного водоупора в виде котлинских глин расчленяется в восточном направлении на два самостоятельных водоносных горизонта: ломоносовский и гдовский (см. схему). В западном и юго-западном направлениях котлинские глины, ввиду фациальной изменчивости, теряют свои водоупорные свойства, и вся терригенная толща, начиная с нижней части разреза лонтоваско-гдовского горизонта до гдовского горизонта включительно, рассматривается в качестве гидравлически взаимосвязанного лонтоваско-гдовского водоносного комплекса (Гидрогеология СССР, 1966).

Четвертичный водоносный комплекс может иметь практическое значение для целей централизованного водоснабжения в местах, где он представлен значительной по мощности толщей обводненных песчано-гравийных отложений. В рассматриваемом районе такие скопления приурочены к флювиогляциальной дельте Мяннику и погребенной долине Мустамяэ (г. Таллин), в восточном направлении от города — к погребенным долинам, расположенным вдоль северного побе-

Таблица 1

Характеристика флювиогляциального водоносного горизонта

Водопункты	Мощность водовмещающих пород, м	Уровень воды от поверхности, м	Дебит скважин, л/сек	Понижение, м	Коэффициент фильтрации, м/сут
Мустамяэ (скважина)	48+	7	9,3	2,9	37
Мяннику (осредненные данные)	20—30	1—3	10	2	10—15
Вигала (скважина)	47+	Самоизлив	3,1	—	—
Кахала (скважина)	60	2	3,6	0,7	16
Валгейги (скважина)	28+	2—3	1,8	2,9	17,5
Падаорг (скважина)	52	0,6—1	2,2	0,5	15

Схематическая гидрогеологическая карта района водовода
Таллин—Лихула и Таллин—Падаорг:

На карте

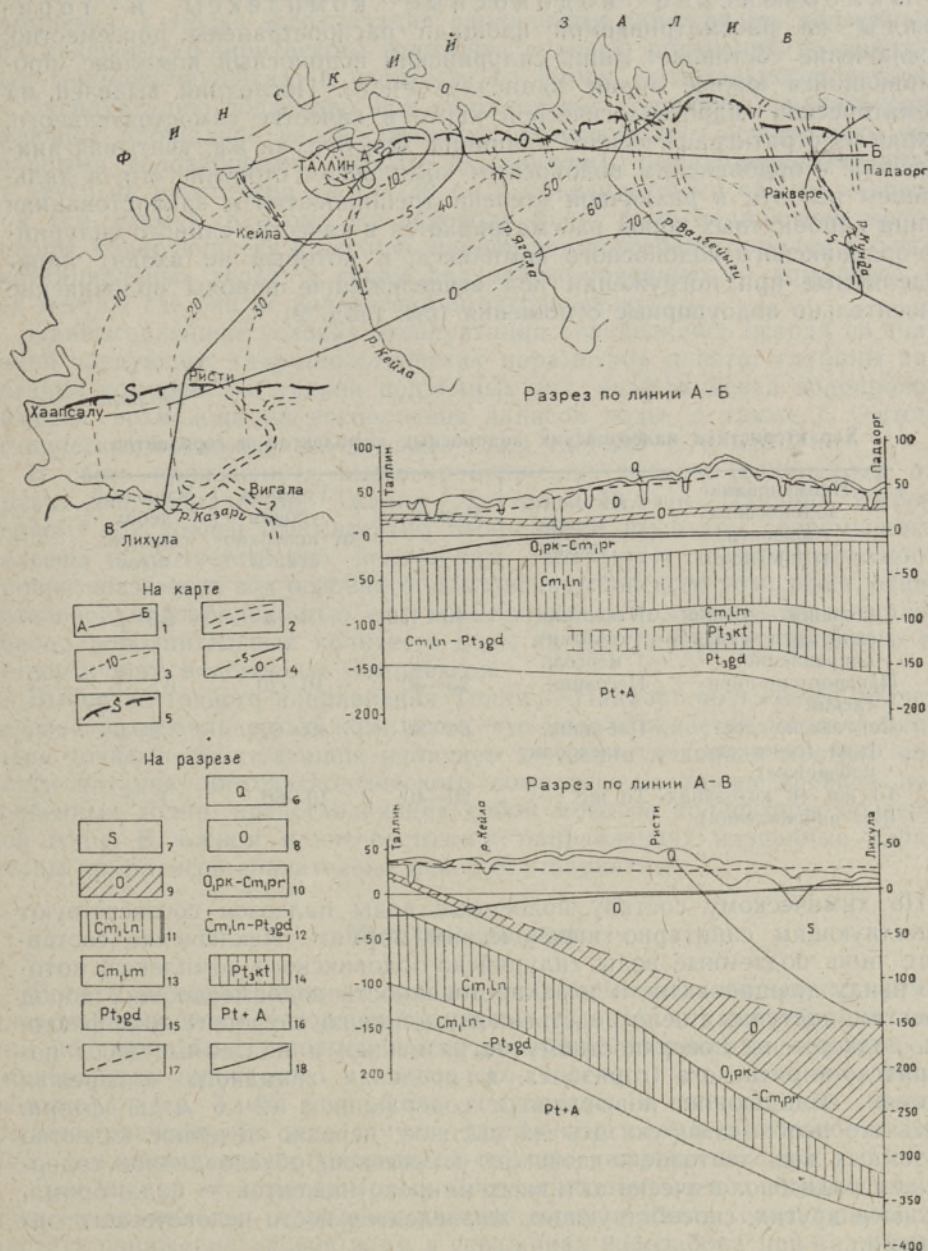
1 — линия водовода, она же линия гидрогеологического разреза; 2 — простираение древних погребенных долин (в том числе по геологическим предпосылкам); 3 — гидроизопоэзы пакерортско-пиритаского водоносного горизонта по состоянию на 1968 год; 4 — то же лонтоваско-гдовского водоносного комплекса; 5 — граница распространения водоносных комплексов.

На гидрогеологическом разрезе

6 — четвертичный водоносный комплекс (торф, песок, супесь, суглинок и глина); 7 — силурийский водоносный комплекс (известняк, доломит, мергель с прослоями глин); 8 — ордовикский водоносный комплекс (известняк, мергель, доломит с прослоями глин); 9 — ордовикские относительно водоупорные отложения (песчаник глауконитовый, глина, сланец диктионемовый, известняк глинистый); 10 — пакерортско-пиритаский (кембро-ордовикский) водоносный горизонт (песок, песчаник, алевролит с прослоями глин); 11 — водоупорные лонтоваские отложения (глина); 12 — лонтоваско-гдовский (кембро-вендский) водоносный комплекс (песчаник разнородный, алевролит с прослоями глин); 13 — ломоносовский водоносный горизонт (песчаник мелкозернистый); 14 — водоупорные котлинские отложения (глина с прослоями алевролита); 15 — гдовский водоносный горизонт (песчаник разнородный); 16 — подземные воды зоны трещиноватости протерозойско-архейского комплекса (гранит, гранито-гнейс); 17 — пьезометрический уровень подземных вод пакерортско-пиритаского водоносного горизонта; 18 — то же лонтоваско-гдовского водоносного комплекса.

режья Эстонии (Кахала, Валгейыги, Падаорг и др.), и в юго-западном — к району Рийзипере—Ристи—Вигала. Некоторые данные по флювиогляциальному водоносному горизонту для конкретных скважин приведены в табл. 1.

В качестве примечания к таблице необходимо добавить, что приведенные в ней сведения вследствие различной степени их достоверности следует в основном рассматривать как рекогносцировочные. Так, например, достаточно обоснованными можно считать данные опытно-эксплуатационной скважины Мустамяэ (расположенной под урезом



склона), так как они получены в ходе длительных опытных откачек из специально оборудованных скважин. По скважинам Кахала, Валгейги и Падаорг действительные значения гидрогеологических параметров флювиогляциального водоносного горизонта, учитывая кратковременность откачек и разведочный диаметр скважин, могут быть скорее занижены, чем завышены. В целом необходимо отметить, что по отдельным скважинам нельзя еще судить о площади распространения и глубине вреза погребенных долин, заполненных песчано-гравийными отложениями. А эти сведения являются одними из определяющих при оценке месторождений подземных вод.

Палеозойские водоносные комплексы и горизонты на рассматриваемой площади распространены повсеместно. Исключение составляет лишь силурийский водоносный комплекс, простирающийся южнее линии Хаапсалу—Ристи. Последний выделен на схематической гидрогеологической карте в качестве самостоятельного, исходя из стратиграфического принципа. Фактически же, учитывая аналогичное с ордовикским водоносным комплексом строение его, в дальнейшем вся эта в различной степени трещиноватая и закарстованная толща карбонатных пород рассматривается в качестве единого силурийско-ордовикского водоносного комплекса, в который не входят лишь выделяемые при погружении под вышележащие породы ордовикские относительно водоупорные отложения (см. табл. 2).

Таблица 2

Характеристика палеозойских водоносных комплексов и горизонтов

Наименование водоносного горизонта, комплекса	Литологический состав	Мощность, м	Глубина уровня от поверхности, м	Удельный дебит скважин, л/сек
Силурийско-ордовикский (юго-западное направление)	Известняк, доломит, мергель	40—150	1—3	0,5—5
Пакерортско-пиритаский	Песчаник	25—30	10—20	0,5—1
Лонтоваско-гдовский (северное побережье)	Песчаник, алевролит	60—80	40—60	2—5
То же (в юго-западном направлении)	То же	20—40	10—60	1—3

По химическому составу подземные воды палеозоя соответствуют существующим санитарно-гигиеническим нормам. Исключение составляют лишь подземные воды силурийско-ордовикского комплекса, которые ввиду трещиноватости и закарстованности водовмещающих пород в местах, доступных непосредственному влиянию антропогенных факторов, подвержены поверхностному загрязнению, и подземные воды пакерортско-пиритаского горизонта в пределах западного побережья Эстонии, обладающие повышенным содержанием (2—6 мг/л) фтора. Здесь же необходимо указать на высокое, нередко лечебное качество подземных вод лонтоваско-гдовского комплекса, обусловленное содержанием ряда биологически активных микрокомпонентов — йода, брома, радона и других, способствующих жизнедеятельности человеческого организма.

Выбор возможных источников подземных вод

При выборе возможных вариантов в направлении до 100 км на восток и юго-восток от Таллина исследовались наивыгоднейшие условия с точки зрения получения максимального количества воды при минимальной длине водовода. При этом источником подземных вод, на который делалась основная ставка, являлся лонтоваско-гдовский водоносный комплекс. Параллельно с ним немаловажную роль при выборе направления играли и воды флювиогляциального водоносного горизонта. При наличии гидрогеологических предпосылок не исключалась возможность использования подземных вод силурийско-ордовикского комплекса, а также эксплуатация единичными скважинами подземных вод пакерортско-пиритаского горизонта с целью получения по некоторым микрокомпонентам, в частности по фтору, оптимального состава.

Эксплуатацию подземных вод палеозойских водоносных комплексов, имеющих площадное распространение, целесообразно осуществить отдельными водозаборами (по 20—30 скважин), расположенными друг от друга на расстоянии до 15—30 км и объединенными общим водоводом (см. схему). К этому же водоводу могут быть подключены водозаборы, базирующиеся на использовании вод погребенных долин и флювиогляциальных дельт, а также силурийско-ордовикского комплекса в тех местах, где они не подвергаются загрязнению.

Наивыгоднейшие условия эксплуатации определялись исходя из значений следующих гидрогеологических параметров пласта: глубины залегания комплекса и уровня подземных вод, коэффициента водопроводимости, возможностей восполнения запасов воды, а также с учетом технических возможностей подъема воды (до 150—170 м).

В свете приведенных выше соображений выгодно отличаются от других два направления: Таллин—Лихула и Таллин—Падаорг. Выбор первого обусловлен относительно небольшими высотами современного рельефа и соответственно неглубоким залеганием пьезометрического уровня подземных вод основного, лонтоваско-гдовского комплекса, относительной водообильностью его, возможностью получения по пути водовода дополнительных количеств воды из силурийско-ордовикского и четвертичного водоносных комплексов.

Выбор восточного направления Таллин—Падаорг обусловлен значительной водообильностью комплекса, что подтверждается многочисленными точками эксплуатации, наличием по линии водовода местной области питания лонтоваско-гдовского комплекса, а также древних погребенных долин, представляющих собой мощные коллекторы подземной воды. В южном и юго-восточном направлениях названные параметры комплексов значительно менее благоприятны.

Методика расчета

Расчет эксплуатационных запасов подземных вод водоносных комплексов проводился, исходя из граничных условий, для погребенных долин по схеме пласт—полоса и для напорных водоносных комплексов (пакерортско-пиритаского и лонтоваско-гдовского) по схеме неограниченного пласта. Такая условность допускалась в целях общей схематизации расчетов. Во всех случаях полученные результаты сопоставлялись с данными водозаборов-аналогов, при наличии таковых.

Для оценки эксплуатационных запасов подземных вод нижних комплексов применялся гидродинамический метод расчета, сводившийся к расчету понижения уровня воды в скважинах водозабора при заданном

дебите и в расчетные сроки эксплуатации: $T_1 = 10\,000$ суток (27,5 лет) и $T_2 = 20\,000$ суток (55 лет). Движение подземных вод — неустановившееся. Оценка эксплуатационных запасов подземных вод производилась с учетом взаимодействия водозаборов, в том числе и существующего таллинского. Одним из основных критериев при подсчете запасов вод лонтоваско-гдовского комплекса было соблюдение по линии водоводов такого режима водоотбора, при котором в Таллине сохранились бы напорные условия.

Преимущество примененного метода заключается в том, что он является и динамическим, и балансовым, следовательно одновременно учитывает и сработку, и восполнение запасов (Биндеман, 1963; Гольдберг, Язвин, 1966).

Расчет взаимодействия водозаборов основывается на методе наложения течений (суперпозиции). Понижение уровня воды в скважинах водозабора ($S_{\text{расч}}$) складывается из понижения при работе его как одиночного, т. е. без взаимодействия с другими ($S_{\text{экспл}}$), суммы понижений, вызванных работой соседних водозаборов ($S_{\text{вл}}$), и гидравлического сопротивления фильтра (ΔS):

$$S_{\text{расч}} = S_{\text{экспл}} + S_{\text{вл}} + \Delta S;$$

$$S_{\text{расч}} = \frac{Q_I}{4\pi km} \ln \frac{2,25at}{r_k^2} + \frac{Q_{II}}{4\pi km} \ln \frac{2,25at}{R_I^2} + \dots +$$

$$+ \frac{Q_n}{4\pi km} \ln \frac{2,25at}{R_n^2} + \Delta S = \frac{1}{4\pi km} \left(Q_I \frac{2,25at}{r_k^2} + \sum_{i=1}^n Q_i \ln \frac{2,25at}{R_i^2} \right) + \Delta S,$$

- где Q_I — дебит рассматриваемого водозабора, $\text{м}^3/\text{сут}$;
 Q_i — дебит водозабора, имеющий номер i ;
 R_i — расстояние от рассматриваемого водозабора до водозабора, имеющего номер i ($i = I, II, \dots, n$), м ;
 km — водопроводимость пласта, $\text{м}^2/\text{сут}$;
 a — коэффициент пьезопроводности, $\text{м}^2/\text{сут}$;
 t — расчетный срок эксплуатации, сут ;
 r_k — радиус «большого колодца», м .

При расположении скважин, эксплуатируемых с равным дебитом, на одной линии и на равных расстояниях друг от друга для расчета понижения уровня воды в скважинах водозабора заданного ряда реальный ряд скважин заменяется «большим колодцем». В этом случае радиус «большого колодца» — r_k определяется по формуле Н. Веригина (1962):

$$r_k = \lambda \left(\frac{r_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{n}} \varphi,$$

- где λ — расстояние между скважинами, м ;
 n — нечетное число ряда;
 φ — функция, зависящая от числа скважин ряда (по графику).
 Гидравлическое сопротивление фильтра определяется по формуле

$$\Delta S = \frac{Q_0}{2\pi km} \ln \frac{\sigma_0}{\pi r_0},$$

- где Q_0 — дебит одиночной скважины, заданный по данным эксплуатации, $\text{м}^3/\text{сут}$;
 σ_0 — половина расстояния между скважинами, м ;
 r_0 — радиус скважины, м .

По заданному понижению уровня устанавливается возможность получения требуемого количества воды в течение заданного расчетного срока. Эта возможность определяется величиной расчетного понижения уровня; должно выдерживаться соотношение $S_{расч} \leq S_{доп}$, где $S_{доп}$ — допустимое понижение уровня (задается исходя из гидрогеологических условий и технических возможностей подъема воды).

При $S_{расч} < S_{доп}$ проектируемый дебит водозабора может быть увеличен или при сохранении проектного дебита может быть сокращено количество скважин и увеличено расстояние между ними.

Оценка эксплуатационных запасов подземных вод погребенных долин, перспективных с точки зрения водоснабжения, сводилась к определению понижения уровня воды на водозаборе к концу расчетного срока по уравнению неустановившегося движения с учетом сопротивления внутри обобщенной системы по формуле, предложенной Государственным комитетом по запасам при расчете запасов грунтовых вод по погребенной долине Вазавере:

$$S = h_e - \sqrt{h_e^2 - \frac{Q_{сум}}{2\pi k} \ln \frac{16,4at}{l^2} - \frac{Q_0}{\pi k} \ln \frac{\sigma}{\pi r_0}},$$

где S — понижение уровня в центральной скважине линейного водозабора, м;

h_e — мощность водоносного пласта, м;

$Q_{сум}$ — проектная производительность водозабора, м³/сут;

k — коэффициент фильтрации, м²/сут;

a — коэффициент уровнепроводности, м²/сут;

σ — половина расстояния между скважинами в водозаборе, м;

r_0 — радиус скважины, м;

l — длина водозабора, м.

Кроме того, ориентировочные данные о величине эксплуатационных запасов подземных вод, отвечающие требованиям, предъявляемым к их оценке по низким категориям для малоизученных погребенных долин, располагающихся в однотипных условиях, получены по методу аналогии (Биндеман, 1963). Расчеты проводились преимущественно симплекс-методом на электронно-вычислительной машине «Минск-22» и частично, для сопоставления, вручную. Расчет на ЭВМ позволяет из многих комбинаций выделить оптимальный вариант расположения водозаборов с заданной производительностью.

Пределы принятых расчетных гидрогеологических параметров по выбранным веткам водоводов, а также основные результаты расчетов приведены в табл. 3.

Рекогносцировочные запасы подземных вод четвертичного водоносного комплекса (погребенные долины, флювиогляциальные дельты, карстовые поля) составляют по линии Таллин—Лихула 44 тыс. м³/сут, по линии Таллин—Падаорг — 72 тыс. м³/сут.

Итого эксплуатационные запасы подземных вод (без учета силурийско-ордовикского комплекса) на первый расчетный срок — T_1 составляют: по линии Таллин—Лихула около 234 тыс. м³/сут, по линии Таллин—Падаорг около 208 тыс. м³/сут.

Исходя из проведенных гидрогеологических сопоставлений и экономических раскладок, автор предлагает покрыть дефицит хозяйственно-питьевых вод для г. Таллина эксплуатацией в основном двух водоносных комплексов: четвертичного и лонтоваско-гдовского либо в направлении Таллин—Падаорг, либо с выводом водовода в обоих направлениях (Таллин—Ристи, Таллин—Валгейги) на более короткое расстоя-

Таблица 3

Сравнительная характеристика выбранных направлений водовода

Гидрогеологические параметры	Таллин	Таллин— Лихула	Таллин— Падаорг
Пакерортско-пиритаский водоносный горизонт			
Допустимое понижение уровня воды, исходя из сохранения напорного режима, м	10	62—270	15—40
Расстояние между водозаборами, км	—	15—30	15—30
Абсолютная отметка рельефа местности, м	38	10—50	37—68
Глубина залегания уровня воды, м	8	+5—25	5—10
Мощность водоносного пласта, м	34	40—47	28—38
Глубина совершенных скважин, м	52	115—312	65—86
Коэффициент пьезопроводности, $m^2/сут$	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^4$
Коэффициент водопроводимости, $m^2/сут$	100—150	100—150	100—150
Расчетная производительность одной скважины, $m^3/сут$	100—150	100—300	300—400
Расчетная производительность горизонта, тыс. $m^3/сут$	$\begin{cases} T_1 & 2,5^* \\ T_2 & 3,5^* \end{cases}$	$\begin{cases} 67 \\ 54 \end{cases}$	$\begin{cases} 23 \\ 17 \end{cases}$
Расчетное понижение уровня воды, м	$\begin{cases} T_1 & 5 \\ T_2 & 7 \end{cases}$	$\begin{cases} 59—130 \\ 59—130 \end{cases}$	$\begin{cases} 7—37 \\ 7—37 \end{cases}$
Максимальная глубина динамического уровня от поверхности, м	$\begin{cases} T_1 & 13 \\ T_2 & 15 \end{cases}$	$\begin{cases} 70—130 \\ 70—130 \end{cases}$	$\begin{cases} 17—53 \\ 17—53 \end{cases}$
Лонтоваско-гдовский водоносный комплекс			
Допустимое понижение уровня воды, исходя из сохранения напорного режима, м	50	150—335	88—95
Расстояние между водозаборами, км	—	15—30	15—25
Абсолютная отметка рельефа местности, км	—	10—50	37—68
Глубина залегания уровня воды, м	58	9—52	42—70
Мощность водоносного пласта, м	60	21—37	60—65
Глубина совершенных скважин, м	175	232—365	190—240
Коэффициент пьезопроводности, $m^2/сут$	$6 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$
Расчетная производительность одной скважины, $m^3/сут$	700—1000	$3 \cdot 10^6$	900
Коэффициент водопроводимости, $m^2/сут$	650	500—900	900
Расчетная производительность комплекса, тыс. $m^3/сут$	$\begin{cases} T_1 & 60^* \\ T_2 & 60^* \end{cases}$	$\begin{cases} 123 \\ 88 \end{cases}$	$\begin{cases} 113 \\ 97 \end{cases}$
Расчетное понижение уровня воды, м	$\begin{cases} T_1 & 24_n; 47_n^{**} \\ T_2 & 32_n; 46_n^{**} \end{cases}$	$\begin{cases} 124—168 \\ 124—161 \end{cases}$	$\begin{cases} 67—82 \\ 67—82 \end{cases}$
Максимальная глубина динамического уровня от поверхности, м	$\begin{cases} T_1 & 105 \\ T_2 & 105 \end{cases}$	$\begin{cases} 169—177 \\ 168—177 \end{cases}$	$\begin{cases} 122—147 \\ 122—147 \end{cases}$

* Данные фактической эксплуатации.

** 24_n и 32_n — в случае эксплуатации водовода по линии Таллин—Падаорг; 47_n — то же по линии Таллин—Лихула.

ние. При этом в направлении Таллин—Ристи предусматривается использование других сопутствующих водоносных комплексов, о чем было сказано выше.

Размер капиталовложений и себестоимость воды, определенные для подземных вод геологом К. Стумбуром, при последнем варианте расположения водозаборов являются наименьшими.

В целом затраты, связанные с водообеспечением г. Таллина на ближайшую перспективу за счет как поверхностных, так и подземных вод, вполне сопоставимы и по капиталовложениям колеблются в пределах 30—32 млн. руб., а по себестоимости воды — между 3,2 и 3,7 коп. за $1 m^3$ воды.

Заключение и дальнейшее направление работ

Таким образом, для разрешения проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Таллина целесообразен вариант преобладающего использования подземных вод. В экономическом отношении этот вариант может вполне конкурировать с вариантом преимущественного использования поверхностных вод. Это тем более очевидно, что имеются еще не учтенные резервы. Например, не переведено еще на денежный показатель время. Имеется в виду, что при варианте использования подземных вод возможно постепенное, по мере потребностей, наращивание мощностей водоотбора. Это безусловно дает определенное экономическое преимущество перед вариантом снабжения города поверхностными водами Чудского озера по каналу (Kaljumäe и др., 1967). Также не переведенным на экономический показатель осталось высокое качество подземной воды, ее защищенность от различных видов загрязнения и т. д.

Однако представленные выводы являются предварительными и требуют более глубокого и детального обоснования путем проведения соответствующих тематических, опытно-разведочных и гидрогеологических работ. В частности, для увеличения экономической эффективности предлагаемого варианта должны быть выполнены следующие работы:

1. Разработка методов увеличения производительности эксплуатационных на воду скважин путем применения более совершенных методов улучшения конструкций фильтров и призабойной части скважин (пескоструйная перфорация, гидроразрыв и т. д.).

2. Изучение возможностей строительства горизонтальных лучевых водозаборов с целью более совершенной эксплуатации песчано-гравийных отложений четвертичного водоносного комплекса и применения сифонного метода водоотбора (Tšeban, 1968a).

3. Разработка мероприятий, предотвращающих пескование скважин в условиях значительных водоотборов ($1000 \text{ м}^3/\text{сут}$ и больше).

4. Определение самоочищающей способности подземных вод, в первую очередь заключенных в песчано-гравийных отложениях четвертичного возраста.

5. В случае возникновения опасности подсоса морских вод в основной водоносный горизонт в районе Таллина разработка мероприятий, предотвращающих их дальнейшее проникновение.

6. Проведение исследовательских работ по определению наилучшего химического состава подземных вод в условиях смешения вод нескольких горизонтов.

7. Прогнозирование снижения уровня и уточнение расчетных величин эксплуатационных запасов подземных вод методом моделирования.

8. Определение экономического эффекта, получаемого при постепенном (ступенчатом) подключении водозаборов к потребителю (для сопоставления с вариантом поверхностных вод).

ЛИТЕРАТУРА

- Биндеман Н. Н. 1963. Оценка эксплуатационных запасов подземных вод. М.
Веригин Н. Н. 1962. Методы определения фильтрационных свойств горных пород. М.
Гольдберг В. М., Язвин Л. С. 1966. Методические указания по оценке эксплуатационных запасов термальных вод. ВСЕГИНГЕО. (Ротапринт).
Гидрогеология СССР, т. XXX. Эстонская ССР. 1966.

- Чебан Э. Р. 1967. Гидроминеральные ресурсы в свете комплексной территориальной планировки Эстонской ССР. Материалы науч. конф. «Природные ресурсы как основа комплексной территориальной планировки Эстонской ССР», ТГУ.
- Эйпре Т. Ф. 1967. Характеристика поверхностных водных ресурсов и возможности их использования при комплексной территориальной планировке. Материалы науч. конф. «Природные ресурсы как основа комплексной территориальной планировки Эстонской ССР», ТГУ.
- Jakobson G., Kivi A., Lond H., Soik A. 1967. Tallinna vesi ja sajandid. Tallinn.
- Kaljumäe J., Kirt E., Velner H., Välbe M. 1967. Veekogude kaitse — kaasaja aktuaalsemaid probleeme. Tallinn.
- Tšeban E. 1968a. Põhjaveehaarde rajamise uus meetod. Inf. seeria VII. Kom. maj, ja elukondl. teenind., nr. 2. Tallinn.
- Tšeban E. 1968b. Tallinnale põhjavett. Inf. seeria VII. Kom. maj. ja eluk. teenind., nr. 3. Tallinn.
- Tšeban E. 1969. Linnale vesivarustus. Eesti Loodus, nr. 1.

Управление геологии
Совета Министров Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/XII 1968

ERNA TSEBAN

OHES TALLINNA LINNA VEEGA VARUSTAMISE VARIANDIST

Käsitletakse võimalust varustada Tallinna veega põhjavete arvel. Selleks nähakse ette veejuhtmestiku ehitamine Tallinnast edela- või idasuunas. Põhiosa veest saadakse seejuures lontova-gdovi ja kvaternaari (fluvioglaatsiaalsete setete) kompleksidest. Edela-suunas tuleb kohati kõne alla siluri ja ordoviitsiumi vete osaline kasutamine. Põhjavete ekspluateerimiseks ehitatakse veehaarded, s. o. 20—30 puurkaevust koosnevad ja vee-trassil üksteisest 15—30 km kaugusel paiknevad kaevude rühmad. Arvutused kinnitavad, et põhjavete arvel on võimalik tallinlaste majandus- ja joogivee tarbimist rahuldada nii lähemas tulevikus kui ka edaspidi.

Esitatakse selle variandi elluviimiseks vajalike täiendavate teaduslike uurimistööde loetelu.

ERNA CHEBAN

ON ONE VARIANT OF SUPPLYING TALLINN WITH WATER

The article deals with possible variants of supplying Tallinn with water, making use of underground waters. For that purpose, the construction of a water line is foreseen either in the southwestern or eastern direction. The main water-bearing strata to be exploited are of Lower-Cambrian and Quaternary origin. Besides, if preference is given to the construction of the water pressure main in the southwestern direction, it will be possible to make local use of the Silurian-Ordovician water-bearing strata. It is proposed to effect the exploitation of ground waters by separate water sumps (containing 20—30 water wells each) placed at a distance of 15—30 km from each other, along the water-line track. The calculations made with the help of an electronic computer assert the possibility of providing for the demand of communal drinking-water and drinking-water at the expense of underground waters, both in the nearest years as well as further on.

The author presents a list of researches which have to be carried out so as to enable the realization of the proposed variant.

LÕHUUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

SILVIA RANG, K. KUNINGAS, O. EISEN

GAS CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF *cis-trans* ISOMERS. OF NORMAL ALKENES USING AgNO_3 SOLUTIONS AS STATIONARY PHASES

SILVIA RANG, K. KUNINGAS, O. EISEN. NORMAALSETE ALKEENIDE *cis-trans*-ISOMEERIDE
GAASIKROMATOGRAAFILINE LAHUTAMINE AgNO_3 SISALDAVATEL VEDELFAASIDEL

СИЛЬВИЯ РАНГ, К. КУНИНГАС, О. ЭЙЗЕН. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ *цис-транс*-ИЗОМЕРОВ НОРМАЛЬНЫХ АЛКЕНОВ НА СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗАХ, СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРЫ AgNO_3

AgNO_3 solutions in ethylene glycol, diethylene glycol a. o. have been successfully used as highly selective stationary phases for the analytical and preparative separation of the *cis-trans* isomers of normal alkenes, mainly in the C_4 — C_9 region [1-3].

The separation of *n*-decenes and *n*-undecenes is described in [4, 5].

No references concerning gas chromatographic separation of *cis-trans* isomers of the higher boiling normal alkenes using AgNO_3 solutions as stationary phases could be found.

In the present work, the investigation of the relationship between the structure and gas chromatographic data on AgNO_3 columns has been extended to the *cis-trans* isomers of internal normal alkenes up to C_{13} (of a single carbon number). Some solvents not examined so far (butane-1,4-diol, butane-1,3-diol, butane-2,3-diol, hexane-1,6-diol a. o.) were included.

In order to improve separation, the effect of working parameters (temperature, AgNO_3 content, carrier gas flow rate) on the resolution of *cis-trans* isomers was investigated.

The UH-1 gas chromatograph with a thermal conductivity detector was used. The inlet system was modified so that the inlet pressure was read on the mercury manometer. The desired amount of silver nitrate was dissolved in liquid stationary phase or in liquid stationary phase solution in 50 ml ethanol at 40—50°C. The solution was filtered, when necessary, before adding a known amount of Chromosorb P (30—60 mesh). The ethanol was then removed by warming under reduced pressure, protecting the column packing from light. The columns used were 1 m tubes made from 6 mm internal diameter stainless steel tubing. The weight of the stationary phase in column was determined. The columns were operated at 40—100° with helium flow of about 60—100 ml/min. Liquid sample sizes were 1—5 μl .

The *n*-alkenes were prepared by selective hydrogenation of alkynes either with metallic sodium in liquid ammonia to *trans*-alkenes or in the presence of the Lindlar catalyst at a room temperature predominantly to *cis*-alkenes.

Resolutions of *cis-trans* isomers of *n*-alkenes

Stationary liquid phase (Solvent for AgNO ₃)	Temperature, °C	AgNO ₃ content in the solvent, %	The content of the AgNO ₃ solution in column packing, %	Resolution**				
				2-Octenes	2-Nonenes	2-Decenes	3-Undecenes	2-Dodecenes
Ethylene glycol	60	sat.*	40.0	2.9	2.9	2.5	1.7	—
	80			2.7	2.9	2.7	1.6	1.3
Diethylene glycol	60	sat.	42.5	2.9	2.6	2.1	2.7	—
	80			2.1	2.0	2.2	1.9	1.7
Butane-1,3-diol	60	sat.	40.0	0.9	1.2	1.4	—	—
	80			0.8	0.8	1.2	1.2	—
Butane-2,3-diol	60	sat.	33.2	4.0	4.0	—	—	—
	80			3.5	3.3	3.3	2.8	—
Butane-1,4-diol	100	24.5	40.0	1.4	1.4	1.3	0.8	—
	60			3.3	3.7	3.9	3.5	—
Hexane-1,6-diol	80	29.4	12.3	3.2	3.3	3.8	3.5	3.4
	100			2.7	3.0	3.5	3.4	3.4
	60	29.4	12.3	3.1	2.8	2.6	2.0	—
	80			2.6	3.2	2.6	1.8	1.7
	100			—	2.5	2.5	2.1	1.9

* Saturated AgNO₃ solution.

** Resolution $R_s = \frac{d_R^{II} - d_R^I}{b_{0.5}^I + b_{0.5}^{II}}$, where d_R^{II} and d_R^I are the true retention distances of *cis*

and *trans*-isomers and $b_{0.5}^I$, $b_{0.5}^{II}$ the peak widths at half height.

The diols used were commercial products.

In Table, the resolutions for pairs of *cis-trans* isomers investigated are reported. For comparison, the data for ethylene glycol—AgNO₃ stationary phase are included.

The use of butane-1,4-diol as a solvent for AgNO₃ considerably increased the column performance as compared to ethylene glycol, and the resolutions of about 3.8 and 3.4 at 80° for *cis-trans* isomers of 2-decene and 2-dodecene were obtained (Fig.). With ethylene glycol the respective values were 2.7 and 1.3.

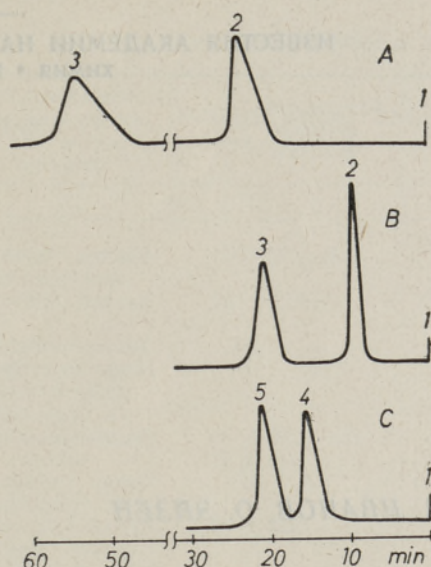
At lower temperatures, butane-1,4-diol—AgNO₃ stationary phases compared favourably to those of butane-2,3-diol—AgNO₃. The selectivity of the latter diminishes appreciably at higher temperatures and *cis-trans* isomers of dodec-2-ene could not be separated with this column.

At 100°, the separation of *cis*- and *trans*-5-tridecenes with the butane-1,4-diol column was possible (Fig.). The latter columns are not stable at temperatures of about 100°, at which they can be used only for a few hours without essential loss of selectivity.

Separation of *cis-trans* isomers was poor on butane-1,3-diol as compared to that on ethylene glycol.

Gas chromatographic separation of *cis-trans* isomers of 2-dodecene and 5-tridecene on AgNO_3 solution in butane-1,4-diol as stationary phase:

A — temperature 80° , He flow 84 ml/min. Stationary phase: 24.5% AgNO_3 in butane-1,4-diol, 40% AgNO_3 solution in packing; B — temperature 100° , He flow 84 ml/min. Stationary phase as in A; C — column temperature 100° , He flow 84 ml/min. Stationary phase: 5.3% AgNO_3 in butane-1,4-diol, 40% AgNO_3 solution in packing. 1 — air; 2 — *trans*-2-dodecene; 3 — *cis*-2-dodecene; 4 — *trans*-5-tridecene; 5 — *cis*-5-tridecene.



Hexane-1,6-diol was not such a good solvent as butane-1,4-diol, but its lower volatility enables higher working temperatures to be used, which is especially needed when separating higher boiling isomers.

According to the decrease of column selectivity at higher temperatures (60 – 80°), the solvents used can be given in the following order: butane-1,4-diol > hexane-1,6-diol > ethylene glycol > diethylene glycol > butane-1,3-diol.

Thus, solvent effect could not be neglected, although the selectivity of stationary phases containing AgNO_3 is attributable to the Ag-ion and no resolution of *cis-trans* pairs of normal alkenes occurs when using short columns with these solvents alone as stationary phases.

REFERENCES

1. Smith B., Ohlson R., Acta Chem. Scand., **16**, 351 (1962).
2. Muhs M. A., Weiss F. T., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4697 (1962).
3. Fauvet J. E., Pazdzerski A., Blouri B., Bull. Soc. Chim. France, No. 12, 4732 (1967).
4. Эйзен О., Ранг С., Эйзен Ю., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, 77 (1967).
5. Bendel E., Kern M., Janssen R., Steffan G., Angew. Chemie, **74**, Nr. 22, 905 (1962).

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry

Received
Feb. 5, 1969

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

МЕТОДЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ C_1-C_4

A. IVANOV, O. EISEN C_1-C_4 -SÜSIVESINIKE GAASIKROMATOGRAAFILISE ANALÜÜSI MEETODID

A. IWANOW, O. EISEN. DIE GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSEMETHODE
DER KOHLENWASSERSTOFFE C_1-C_4

Анализ газовых смесей низкокипящих углеводородов состава C_1-C_4 имеет важное практическое значение. Для анализа чаще всего применяются различные варианты газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии.

Приведенные в таблице краткие сведения об известных методах газового анализа, конечно, не являются исчерпывающими, однако сосредоточенный в ней материал позволяет, во-первых, сделать некоторые обобщения и, во-вторых, облегчает выбор адсорбента для колонки и оптимальных условий выполнения анализа. Большое число приведенных в таблице вариантов свидетельствует о сложности поставленной задачи, которая усложняется еще больше присутствием в смеси, кроме углеводородов, других газов (O_2 , CO, CO_2 , H_2O и др.).

Анализируя данные таблицы, можно предположить, что как твердые адсорбенты, так и жидкие фазы обладают теми или иными недостатками. Не останавливаясь на них подробно, приведем для примера лишь отдельные из них.

При проведении анализа на активированных углях вследствие их неоднородности необходимо изменять температуру в большом интервале (от комнатной температуры до $230^\circ C$ и выше), а это требует наличия специальной аппаратуры и связано с большой затратой времени.

Что касается силикагелей и алюмогелей, то они чувствительны к влаге, резко ухудшающей разделительную способность. Анализ смесей C_1-C_2 можно проводить на них при низких температурах, для анализа же смесей, содержащих C_4 , требуется температура не менее 100° и выше.

Наиболее перспективным является, очевидно, применение модифицированных адсорбентов. Большой интерес представляет также использование пористых стекол и полимеров типа Porapak или полисорб.

Разделение углеводородных газовых смесей (C₁—C₄)

Носитель, адсорбент	Стационарная жидкая фаза или модификатор	Размеры колонки, см	Температура, °C	Газ-носитель, скорость, мл/мин	Примечания
1	2	3	4	5	6
Активированный уголь	—	22	22	CO ₂ — 0,7	Анализ промежуточных продуктов производства этана [1, 2]
То же	—	20 × 0,75	Комнатная	—	Анализ синтетического газа [1, 2]
" "	—	200	—	—	Анализ светильного газа [1, 3]
" "	1,5% сквалана	—	—	—	Пики получают более острыми и симметричными. Уменьшается время удерживания [4]
" "	1,5% динонилфталата	60 × 0,63 120 × 0,63	—	He — 20	Определение метана в воздухе [4, 5]
Силикагель	—	50	Комнатная	—	Смесь парафинов C ₁ —C ₄ разделяется. Олефины не разделяются [1, 6]
То же (0,05—0,1 мм)	—	1000 × 0,40	23	H ₂ — 33	Достигнуто частичное разделение олефинов. Длительность анализа свыше 2 ч [1, 7]
Силикагель	Небольшое количество 2-этилгексилсебацinata	—	50	—	Разделялись воздух и C ₁ —C ₃ [4]
То же ШСК	—	—	—	—	Определялись парафины C ₁ —C ₇ на хроматографе ХТ-2М. Длительность анализа 3—4 мин
То же (40—60 меш)	—	183	—	—	Разделялись C ₂ H ₆ , CO ₂ , C ₃ H ₄ [9]
То же (20—60 меш)	—	100	17	H ₂ — 166	Продолжительность анализа 10 мин. Силикагель, активированный при 130° [4]
Силикагель	—	122	40	He — 110	Разделялись углеводороды C ₁ —C ₂ . Время удерживания ацетилена 70 мин [10]
То же	Модифицированный глицерином с содой	—	—	—	Анализ газов при производстве полиэтилена [11]
Алюмогель	—	100	60	—	Природный газ [1]
То же (0,1—0,15 мм)	—	от 200 до 1000	80	—	Микронабивные колонки [12, 13]
Алюмогель	—	—	20—140	He	Время удерживания C ₄ — 100 мин [10]
То же Н (100—120 меш)	Дезактивированный 20% NaOH	3048	32 ± 0,2	N ₂ — 30	Все C ₂ —C ₄ ; пламенно-ионизационный детектор [9]
То же F-10 (60—80, меш)	21% пропенилкарбоната	915 × 0,64	26	He — 100 p = 3090 мм рт. ст.	Продолжительность анализа до выхода C ₄ — 30 мин [10]
I То же А-1 (0,25—0,5 мм)	Дезактивированный 8% NaHCO ₃	300 × 0,4	Программирование	H ₂ — 40	Определение микропримеси C ₁ —C ₄ в чистом этилене. Две колонки включаются последовательно [14]
II Инзенский кирпич (0,25—0,5 мм)		200 × 0,4			
I Силикагель 62 фирмы Davison Chemical Corp.	—	—	30—100	100—120	Силикагель активировали при 310°. Бутадиен выходит за 25 мин при 91° [15]
II Алюмогель активированный					
Инзенский кирпич марки 600	25% дибутилфталата	—	—	—	Обе колонки в указанной последовательности (для разделения олефинов C ₄)
I Инзенский кирпич	20% β, β'-оксидипропионитрила	500 × 0,4	66	H ₂ — 83	За 12 мин можно определить парафины C ₁ —C ₆ [8]
II Инзенский кирпич	27% дибутилфталата	—	—	—	[16] Две колонки последовательно
То же (0,25—0,5 мм)	15—20% хинолина	800 × 0,6	40—45	H ₂ или He — 130	Время удерживания бутана свыше 6 мин [17]
Силикагель	Бензиловый или лауриловый спирт	200—400	Комнатная	—	Силикагель модифицировали в автоклаве при 200° [12, 18]
Силикат магния	—	100	80	—	Воздух и метан не разделяются
Пористое стекло	—	200 × 0,3	70	—	Время удерживания бутадиена меньше 6 мин [12, 19]
То же	—	20 × 0,3	25	H ₂ — 40	Анализ углеводородов C ₁ —C ₃ [12, 20, 21]
Porapak R	—	365 × 0,48	100	He — 50	Экспресс-анализ [12, 22, 23]
Kromat FB	30% N, N-ди-п-бутил-ацетамида	365 × 0,64	28	He — 15	C ₃ и H ₂ O удерживаются примерно 7 мин [10]
Огнеупорный кирпич С-22, обработанный HNO ₃ (42—60 меш)	30% парафинового масла	500	50	He — 50	Анализ углеводородов C ₁ —C ₄ [10]
Хромосорб Р (60—80 меш)	30% ДС-200	1500 × 0,64	100	He — 80	Время удерживания C ₄ — 7 мин [10]
OD	30% диметилсульфолана	1500 × 0,64	—	He	C ₆ — 30 мин [10] C ₅ — 240 мин [10]
OD хромосорб Р (80—100 меш)	11% AgNO ₃ и 29% бензилцианида	~900 × 0,32	—	He — 12	C ₄ — 30 мин [10]
Хромосорб Р (30—60 меш)	23% пропенилкарбоната	1500 × 0,64	—	He	C ₄ — 30 мин [10]
I Силикагель КСМ (0,25—0,315 мм)	8% NaHCO ₃	50 × 0,4	Комнатная	H ₂ — 50	C ₄ — 16 мин
II Алюмогель А-1 (0,25—0,5 мм)		270 × 0,4			
Полисорб	—	350 × 0,6	80 125	H ₂ — 25 H ₂ — 25	C ₃ — 6 мин C ₄ — 3 мин
Porapak Q (80—100 меш)	—	315	—	He — 100	Разделение водорода, воздуха и метана при 0°. Разделение метана, этана, этена, пропена, пропана, циклопропана, изобутана, n-бутана, бутена-1, метилпропена и цис- и транс-бутена-2 за 60 мин при 76° [24]

ЛИТЕРАТУРА

1. Шингляр М., Газовая хроматография в практике, М., 1964, с. 114.
2. Janák J., Chem. listy, **47**, 464 (1953).
3. Wencke K., Chem. Techn., **9**, 404 (1957).
4. Берчфилд Г., Сторс Э., Газовая хроматография в биохимии, М., 1964, с. 204.
5. Lawrey D. M. G., Cerato G. C., Anal. Chem., **31**, 1011 (1959).
6. Greene S. A., Pust H., Anal. Chem., **29**, 1055 (1957).
7. Horn O., Schwenk U., Hachenberg H., Brennstoff-Chem., **38**, 116 (1957).
8. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962, с. 340.
9. Blacemore G., Hillman G. E., Analyst, **90**, 703 (1965).
10. Roger J., Leibrand J., J. Gas Chromatogr., **5**, 518 (1967).
11. Лулова Н. И., Тарасов А. И., Кузьмина А. В., Королева Н. М., Нефтехимия, **2**, 885 (1962).
12. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967, с. 154.
13. Halasz I., Heine E., Nature, **194**, 971 (1962).
14. Алексеева А. В., Гольберт К. А., Фомина А. И., Нефтехимия, **5**, 449 (1965).
15. McKenna T. A. jr., Idleman J. A., Anal. Chem., **32**, 1299 (1960).
16. Невмертицкая Э. А., Беляева А. Н., Погрозкая В. А., Кудрявцева Н. А., Хим. пром-сть, **41**, 895 (1965).
17. Лулова Н. И., Тарасов А. И., Кузьмина А. В., Федорова А. К., Леонтьева С. А., Сб. Газовая хроматография, М., 1964, с. 162.
18. Rossi C., Munari S., Congarle L., Chimica e industria, **42**, 724 (1960).
19. Crespi V., Cevoli F., Chimica e industria, **42**, 215 (1959).
20. Жданов С. П., Киселев А. В., Калмановский В. И., Фикс М. М., Яшин Я. И., Сб. Газовая хроматография, М., 1964, с. 61.
21. Yaschin Ya. I., Zhdanov S. P., Kiselev A. V., Gas Chromatographie, hrsg. von H. P. Angele und H. G. Struppe, Berlin, Akademie Verlag, 1963, S. 402.
22. Жданов С. П., Докл. АН СССР, **82**, 281 (1952).
23. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Усп. химии, **30**, 877 (1961).
24. Papic M., J. Gas Chromatogr., **6**, 493 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/XII 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIAS В АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

ГОДИЧНОЕ ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

26 и 27 марта в Таллине, в зале заседаний Президиума Академии, проходило XXIII годовичное собрание Академии наук Эстонской ССР.

В своем вступительном слове президент Академии наук ЭССР академик А. Веймер обратился с приветствием к коллективу Института химии, к академикам Ф. Клементу, К. Орвику и И. Саату, члену-корреспонденту Э. Пяллю, к ведущим ученым академических учреждений доктору химических наук А. Фоминой и доктору биологических наук Л. Лаасимер, удостоенным правительственных наград, и остановился на вопросах внедрения важнейших результатов научно-исследовательской работы в народное хозяйство.

Затем были заслушаны доклады академиков-секретарей отделений о выполнении учреждениями отделений плана научно-исследовательских работ и о реализации полученных результатов в 1968 году.*

Главный ученый секретарь Президиума В. Маамяги выступил с отчетным докладом о научно-организационной деятельности Академии в 1968 году и о плане работы на 1969 год. Он отметил, что первоначально план на отчетный год включал 63 проблемы, охватывающие 143 темы. В течение года план пополнился 16 темами, предложенными Государственным комитетом Совета Министров СССР по науке и технике. В 1968 году были завершены исследования по одной проблеме и 17 темам; наряду с этим были разработаны 24 раздела по разным темам. В ка-

честве важнейших результатов, достигнутых за истекший год учреждениями Академии наук ЭССР, в годовом отчете Академии наук СССР было отмечено 18 работ. Для внедрения в народное хозяйство были переданы результаты 32 научно-исследовательских работ. Продолжалось внедрение результатов нескольких десятков работ, представленных к внедрению в предыдущие годы. Учреждения Академии подали 29 заявок на получение авторских свидетельств или патентов, 5 изобретений было выдвинуто на патентование за рубежом. Назначение специальных групп или отдельных сотрудников, ответственных за патентно-изобретательскую работу в своем учреждении, способствовало ее улучшению, но тем не менее в этой области наблюдается еще немало узких мест и трудностей. Еще не во всех институтах авторы изобретений располагают необходимой информацией по патентному делу и получают консультацию в вопросах оформления документации. Чрезмерно затягивается рассмотрение заявок в соответствующем всесоюзном органе.

В структуре учреждений Академии сколько-нибудь значительных изменений не произошло: в существующих институтах были созданы два новых сектора и из состава Института экспериментальной и клинической медицины Министерства здравоохранения Эстонской ССР был передан в состав Института зоологии и ботаники сектор протозоологии. В связи с этим штаты указанного сектора были увеличены на 11 единиц.

Штаты учреждений Академии увеличились за отчетный год на 8,8%. Среди научных сотрудников насчитывалось 32 доктора и 322 кандидата наук, т. е. около

* Доклад академика-секретаря Отделения химических, геологических и биологических наук О. Киррета будет опубликован в следующем номере журнала.

52% научных сотрудников имели ученую степень. В отчетном году два сотрудника учреждений Академии защитили докторские и 38 — кандидатские диссертации. Среди научно-вспомогательного персонала отмечается значительная текучесть (свыше 10%). Это объясняется главным образом тем, что урегулирование заработной платы все еще откладывается. По-прежнему наблюдаются некоторые трудности с комплектованием аспирантуры: план приема был выполнен лишь на 98%. В начале 1969 года в учреждениях Академии числилось 173 аспиранта, из них 117 занимались без отрыва от производства. В отчетном году аспирантуру окончили 44 человека.

Затраты на содержание Академии и ее учреждений возросли почти на 9% и составили приблизительно 6 млн. рублей. Из года в год увеличивается объем договорных работ, составивший в истекшем году около 500 тыс. рублей.

План капитальных вложений на 1968 год был выполнен всего лишь на 58%. План освоения основных фондов был реализован полностью только на объектах, строящихся за счетхозспособом. Недовыполнение планов объясняется главным образом загруженностью республиканских строительных организаций и нехваткой рабочей силы.

Значительно возросла в 1968 году по сравнению с предыдущим годом печатная продукция, составив 97 названий книг и журналов, т. е. в среднем 1,6 уч.-изд. листа на каждого научного сотрудника. Недостатком является малочисленность монографий на русском языке, которые могли бы представить интерес для издательства «Наука» АН СССР. В отчетном году вышел из печати лишь один такой труд, а именно монография академика К. Ребане «Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных кристаллов», которая сразу же по выходе была переведена в США на английский язык.

В 1968 году в заграничных командировках побывали 35 научных сотрудников Академии наук, а учреждения Академии посетили 72 зарубежных ученых.

В отчетном году Президиум Академии уделял много внимания вопросам, связан-

ным с перспективами развития научно-исследовательской работы в учреждениях Академии в 1971—1975 гг. и с прогнозами вплоть до 1985 года. Во исполнение решений предыдущего годичного Общего собрания Академии Президиум на своем заседании 23 апреля 1968 года обсудил план мероприятий, намеченных в связи со 100-летием со дня рождения В. И. Ленина, и для руководства подготовкой этих мероприятий образовал оргкомитет. В соответствии с решениями, принятыми Общим собранием Академии на его октябрьской сессии в 1968 году. Президиум отредактировал текст Устава Академии и Положения об отделении. Совет Министров республики утвердил Устав Академии 24 января 1969 года; вслед за этим Президиум своим решением от 11 февраля того же года ввел в действие и Положение об отделении. Кроме того, Президиум заслушал и обсудил ряд научно-исследовательских работ и принял решения, касающиеся внедрения их результатов в народное хозяйство, в том числе о выполнении в Отделении общественных наук постановления ЦК КПСС «О мерах по дальнейшему развитию общественных наук и повышению их роли в коммунистическом строительстве», о Генеральной схеме развития и размещения производительных сил Эстонской ССР, о развертывании в Академии научно-исследовательской работы в области химической физики, о направлениях развития конкретных социологических исследований в Академии, о дальнейшем развитии Таллинского ботанического сада, о биологической продуктивности различных естественных и культурных фитоценозов, об исходной документации (регламентах) для проектирования опытно-промышленных завода по производству насыщенных дикарбоновых кислот и стимуляторов роста растений и цеха по производству цитраля и псевдоионона, об итогах выездной сессии бюро Отделения физико-технических проблем энергетики Академии наук СССР, проведенной в Институте термодинамики и электрофизики Академии наук ЭССР, о научно-исследовательской работе в институтах Кибернетики и Экономики в связи с усилением научной организации труда в республике. В отчетном году Президиум провел 30 заседаний.

на которых было решено в общей сложности 219 вопросов.

План научно-исследовательских и экспериментальных работ Академии наук ЭССР на 1969 год в области естественных, общественных и технических наук разработан на основе пятилетнего плана (1966—1970 гг.) с учетом задач, определенных XXII съездом КПСС и постановлениями Совета Министров СССР, ЦК КПЭ и Совета Министров Эстонской ССР по вопросам развития экономики, культуры и науки. В соответствии с этим планом ученые Академии исследуют 79 проблем, охватывающих 212 тем. Из этих проблем 23 носят научно-технический характер, и ими занимаются 9 учреждений. Из 44 научно-технических тем в текущем году намечается завершить 14. Работы этого направления составляют приблизительно 25% общего объема научно-исследовательских работ Академии.

Проблемы, относящиеся к естественным и общественным наукам, в общей сложности 56 проблем, охватывают 168 тем; в 1969 году намечено завершить 29 исследований.

Для выполнения всех запланированных заданий предусматривается увеличение бюджетных ассигнований приблизительно на 7% по сравнению с 1968 годом, причем за счет договорных работ будет получено около 600 тыс. рублей.

Отделения и учреждения Академии наук проведут в 1969 году 18 научных конференций, симпозиумов и совещаний, в том числе три выездные сессии (в Кохтла-Ярве, Пярну и Выру), посвященные 100-летию со дня рождения В. И. Ленина.

В заключение академик В. Маамяги обратился от имени Президиума к участникам сессии Общего собрания Академии с призывом подготовить весь коллектив Академии к достойной встрече 100-летия со дня рождения В. И. Ленина, повышая творческую активность ученых Эстонской ССР и мобилизуя все силы на дальнейшее укрепление марксистско-ленинской идеологии.

Затем были заслушаны сообщения вице-президента академии К. Ребане о ходе подготовки в Академии к 100-летию со дня рождения В. И. Ленина и внесен-

ное председателем правления Общества «Знание» Эстонской ССР, членом-корреспондентом А. Аарна предложение одобрить совместное обращение Общего собрания Академии наук Эстонской ССР и правления Общества «Знание» Эстонской ССР к интеллигенции республики с призывом достойно встретить 100-летие со дня рождения В. И. Ленина. Общее собрание одобрило как текст этого обращения, так и план сессий, организуемых Академией и ее отделениями в ознаменование 100-летия со дня рождения В. И. Ленина.

В конце заседания выступил Председатель Совета Министров Эстонской ССР В. Клаусон, высказавший пожелание, чтобы ученые республики уделяли больше внимания двум комплексам вопросов. Во-первых, содействовали оперативному решению локальных проблем, связанных с основными направлениями развития народного хозяйства республики; во-вторых, изыскивали рациональные способы и возможности для передачи накопленного у нас положительного опыта в другие районы СССР, например для развития разных отраслей сельского хозяйства.

Прения по вопросам деятельности Академии в 1968 году состоялись на заседании Общего собрания 27 марта.

Директор Института истории доктор исторических наук Ю. Кахк и директор Института геологии кандидат геолого-минералогических наук Д. Кальо ознакомили присутствующих с результатами работы своих институтов и с внедрением их в народное хозяйство, а также остановились на некоторых узких местах в финансировании научно-исследовательских работ и их публикации. Член-корреспондент Э. Кумари поделился своими соображениями по вопросу координации научно-исследовательских работ в республике. Доктор химических наук А. Фомина ознакомила Общее собрание с научно-исследовательскими работами, проводимыми по сланцевой химии, остановившись более подробно на действии препарата нерозина и стимуляторов роста растений. Директор Литературного музея имени Ф. Р. Крейцвальда Э. Эртис говорил о трудностях, с которыми приходится сталкиваться при хранении рукописных материалов и старопечатных изданий.

Ученый секретарь Института языка и литературы М. Норвик указал в своем выступлении на острую нехватку помещений в институте. Академик Г. Наан особое внимание уделил вопросу популяризации науки и ее значению в нашем обществе, а также указал на необходимость публикации наиболее существенных результатов научно-исследовательской работы на иностранных языках.

По заслушанным отчетным докладам и выступлениям Общее собрание приняло решение, которое публикуется ниже.

Общее собрание освободило вице-президента академика Николая Алумяэ от обязанностей директора Института кибернетики, утвердив директором института Бориса Тамма.

Затем Общее собрание заслушало два научных доклада. Доктор исторических наук Эа Янсен выступила на тему «К проблеме становления эстонской нации во

второй половине XIX столетия». После обзора существующих трактовок вопроса докладчик остановилась более подробно на некоторых специфических сторонах процесса становления эстонской нации, а также на задачах дальнейшего изучения этой проблемы. Доктор технических наук Х. Абен ознакомил слушателей с математическими методами планирования градостроительства, увязав их с вопросами, получившими свое решение при разработке нового генерального плана застройки г. Таллина.

В сессии Общего собрания Академии приняли участие Председатель Президиума Верховного Совета Эстонской ССР А. Мюрисеп, Председатель Совета Министров Эстонской ССР В. Клаусон, заместитель Председателя Совета Министров ЭССР А. Венделин, секретарь ЦК КПЭ Л. Ленцман и ряд других руководящих работников республики.

РЕШЕНИЯ ОБЩЕГО СОБРАНИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР ОТ 26 И 27 МАРТА 1969 ГОДА

Заслушав сообщение вице-президента К. Ребана о ходе подготовки в Академии к 100-летию со дня рождения В. И. Ленина,

Общее собрание Академии наук Эстонской ССР постановляет:

1. Одобрить обращение Общего собрания Академии наук и правления Общества «Знание» Эстонской ССР к интеллигенции республики в связи со 100-летием со дня рождения В. И. Ленина.

2. Одобрить план заседаний Академии и ее отделений, посвященных 100-летию со дня рождения В. И. Ленина, в следующем виде:

1) торжественное заседание Общего собрания Академии в Таллине (апрель 1970 г.);

2) торжественная сессия Отделения физико-математических и технических наук в Тарту (март-апрель 1970 г., совместно с Тартуским государственным университетом);

3) выездная сессия Отделения химических, геологических и биологических наук

в Кохтла-Ярве (март-апрель 1970 г., совместно со сланцеперерабатывающим комбинатом имени В. И. Ленина);

4) выездная сессия Отделения общественных наук в Пярну (август 1969 г.);

5) выездная сессия Отделения общественных наук в Выру (октябрь 1969 г.).

3. Поручить Президиуму Академии выработать и утвердить окончательный план юбилейных мероприятий с учетом выдвинутых на заседаниях Общего собрания предложений.

Заслушав и обсудив отчетные доклады о важнейших результатах работы Академии наук Эстонской ССР в 1968 году и о плане работ на 1969 год,

Общее собрание Академии наук Эстонской ССР постановляет:

1. Одобрить научную и научно-организационную деятельность Академии наук Эстонской ССР и утвердить представленный Президиумом отчет.

2. Одобрить план научно-исследовательских и экспериментальных работ Академии наук на 1969 год. Поручить Президиуму

Академии, бюро отделений, директорам научно-исследовательских институтов и учреждений Академии обеспечить своевременное выполнение плана на высоком научном уровне.

3. Вменить Президиуму Академии наук в обязанность принимать в ходе дальнейшей работы во внимание замечания и предложения, сделанные на годичной сессии Общего собрания Академии.

4. Вменить Президиуму Академии, бюро Отделений, директорам научно-исследовательских институтов и учреждений Академии в обязанность принять все меры

к выполнению плана капитального строительства в 1969 году.

5. Опубликовать материалы сессии Общего собрания в «Известиях Академии наук Эстонской ССР».

Президент Академии наук
Эстонской ССР

А. Веймер

Главный ученый секретарь
Президиума Академии наук
Эстонской ССР

В. Маамяги

SISUKORD

O. Kirret, E. Küllik. Polüuretaan-elastomeerkiudude analüüs pürolüüsi-gaasi-kromatograafilisel meetodil. <i>Resümee</i>	217
A. Ivanov, O. Eisen. Süsivesinike reaktsioonid pallaadium- ja platinakatalüsaatoritel. 9. Platinasilikageeli katalüütilised omadused heeliumi voolus. <i>Resümee</i>	224
L. Lahe, O. Eisen. Põlevkivikoksist ekstraheeritud tõrva analüüsi meetoodika ja keemiline koostis. <i>Resümee</i>	231
Aili Kogerman, Helle Martinson, T. Jevsejev, A. Kongas. 4. n-Butüülvinüüleetri ja stürooli kopolümerisatsioon. <i>Resümee</i>	236
J. Bondar, A. Fomina, T. Pehk. Põlevkivi orgaanilise osa lämmastikhappe ja õhuhapnikuga oksüdeerimisel eralduvate gaaside segu analüüs. <i>Resümee</i>	241
K. Lääts, Avo Kogerman. Atsetooni alküülimine terpenoidseid radikaale sisaldavate kvaternaarse ammooniumsooladega. <i>Resümee</i>	246
H. Palmre. Mikroelementidest püriidi ja markasiidi kristallides ja konkretsioonides eesti paleozoikumis setetes. <i>Resümee</i>	253
E. Vorobjova. <i>Panderichthys rhombolepis</i> (Gross) põseplaadi morfoloogiast. <i>Resümee</i>	258
J. Guskova. Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudi kollekttsioonis olevate meteoriitide magnetilised omadused. <i>Resümee</i>	268
D. Kaljo, P. Vingisaar. Raikküla lademe läbilõikest Eesti lõunapiiril. <i>Resümee</i>	277
H. Viiding, E. Lõokene. Kesk-Valdai interstadiaalsed setted Peedul (Kagu-Eestis). <i>Resümee</i>	282
Erna Tšeban. Ühest Tallinna linna veega varustamise variandist. <i>Resümee</i>	292

LUHIUURIMUSI

Silvia Rang, K. Kuningas, O. Eisen. Normaalsete alkeenide <i>cis-trans</i> -isomeeride gaasikromatograafiline lahutamine AgNO ₃ sisaldavatel vedelfaasil. <i>Resümee</i>	293
A. Ivanov, O. Eisen. C ₁ —C ₄ süsivesinike gaasikromatograafilise analüüsi meetodid. <i>Resümee</i>	296

СОДЕРЖАНИЕ

О. Киррет, Э. Кюлик. Анализ полиуретановых эластических волокон методом пиролизной газовой хроматографии. <i>Резюме</i>	217
А. Иванов, О. Эйзен. Превращения углеводов на палладиевых и платиновых катализаторах. Сообщение 9. Каталитические свойства платины, нанесенной на силикагель, в токе гелия	218
Л. Лахе, О. Эйзен. Методика анализа и химический состав смолы, экстрагированной из сланцевого кокса	225
Айли Когерман, Хелле Мартинсон, Т. Евсеев, А. Конгас. Использование комплексов циклопентадиенильных соединений титана в качестве катализаторов полимеризации. 4. Сополимеризация <i>n</i> -бутилвинилового эфира и стирола	232
Е. Бондарь, А. Фомина, Т. Пехк. Анализ газовых смесей, получаемых при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха	237
К. Лээтс, Аво Когерман. Алкилирование ацетона четвертичными аммониевыми солями, содержащими терпеноидные радикалы	242
Х. Пальме. О микроэлементах в пиритовых и марказитовых кристаллах и конкрециях палеозойских отложений Эстонии	247
Э. Воробьева. К морфологии щечной области <i>Panderichthys rhombolepis</i> (Gross)	255
Е. Гуськова. Магнитные свойства метеоритов коллекции Института геологии Академии наук Эстонской ССР	259
Д. Кальо, П. Вингисаар. О разрезе райккюлаского горизонта на южной окраине Эстонии	270
Х. Вийдинг, Э. Лыокене. Средневалдайские межстадиальные отложения в Пээду (Юго-Восточная Эстония)	278
Эрна Чебан. Один из вариантов водоснабжения города Таллина	283

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Сельвия Ранг, К. Кунингас, О. Эйзен. Газохроматографическое разделение <i>цис-транс</i> -изомеров нормальных алкенов на стационарных фазах, содержащих растворы AgNO_3 . <i>Резюме</i>	293
А. Иванов, О. Эйзен. Методы газохроматографического анализа углеводов $\text{C}_1 - \text{C}_4$	296

В АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

Годичное Общее собрание Академии наук Эстонской ССР	298
---	-----

INHALT * CONTENTS

O. Kirret, E. Küllik. Analyse der Polyurethan-Elastomerfasern mittels der Pyrolyse-Gaschromatographie	211
A. Iwanow, O. Eisen. Zur Katalyse von Kohlenwasserstoffen an Pallaadium- und Platinkatalysatoren. 9. Katalytische Eigenschaften des Platin-Kieselgelkatalysators im Heliumstrom. <i>Zusammenfassung</i>	224
L. Lahe, O. Eisen. Methodik der Analyse und chemische Zusammensetzung des aus Koks extrahierten Teeres. <i>Zusammenfassung</i>	231
E. Vorobyeva. Zur Morphologie der Wangenplatte von <i>Panderichthys rhombolepis</i> (Gross). <i>Zusammenfassung</i>	258
J. Guskova. Die magnetischen Eigenschaften der Meteorite aus der Kollektion des Instituts für Geologie der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR. <i>Zusammenfassung</i>	268

*

Aili Kogerman, Helle Martinson, T. Yevseyev, A. Kongas. 4. Copolymerization of <i>n</i> -butylvinyl ether with styrene. <i>Summary</i>	236
Y. Bondar, A. Fomina, T. Pehk. Analysis of gas mixtures formed at the oxidation of the organic constituent of oil shale kukersite with nitric acid and atmospheric oxygen. <i>Summary</i>	241
K. Lääts, Avo Kogerman. Alkylation of acetone with quaternary ammonium salts containing terpenoid radicals. <i>Summary</i>	246
H. Palmre. On trace elements in pyrite and marcasite crystals and concretions on paleozoic sediments of the Estonian SSR. <i>Summary</i>	254
D. Kaljo, P. Vingisaar. On the sequence of the Raikküla stage in southernmost Estonia. <i>Summary</i>	277
H. Viiding, E. Lõokene. Middle Valdai interstadial deposits at Peedu (SE Estonia). <i>Summary</i>	282
Erna Cheban. On one variant of supplying Tallinn with water. <i>Summary</i>	292

SHORT COMMUNICATIONS * KURZMITTEILUNGEN

Silvia Rang, K. Kuningas, O. Eisen. Gas chromatographic separation of <i>cis-trans</i> isomers of normal alkenes using AgNO ₃ solutions as stationary phases	293
A. Iwanow, O. Eisen. Die gaschromatographische Analyse der Kohlenwasserstoffe C ₁ —C ₄ . <i>Zusammenfassung</i>	296

Peatoimetaja M. Raudsepp

Toimetaja A. Skvortsova, tehniline toimetaja S. Holtmann, korrektorid E. Erm, I. Tsatskaja.

Ladumisele antud 24. IV 1969. Trükkimisele antud 11. VII 1969. Trükipaber nr. 1, 70 × 108/16, Staicele Paberivabrik, Läti NSV. Trükipoognaid 6,0 + 2 kleebig + lisa. Tingtrükipoognaid 9,5. Arvestuspõognaid 8,8. Trükiarv 830. MB-03112. Tellimise nr. 2706. H. Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. 11.

Сдано в набор 24. IV 1969. Подписано в печать 11. VII 1969. Типогр. бумага № 1, 70 × 108/16, Бум. Ф-ка Стайцелле, Латв. ССР. Печ. л. 6,0 + 2 вкл. + прилож. Усл. печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 8,8. Тираж 830. Изд. № 03112. Заказ № 2706. Типография им. Х. Хейдеманны, Тарту, ул. Юликооли, 17/19. 11.

ILMUNUD KIRJANDUST * НОВЫЕ КНИГИ

ААРНА А. Я. Клеевые смолы из продуктов переработки горючих сланцев. М., 1968. 24 с. (М-во нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти СССР. ЦНИИ техн.-экон. исследований нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти. Аналит. сопоставит. обзоры. Серия «Нефтехимия»). Библиогр. 21 назв.

Биологически активные соединения. [Сб. статей]. Л., «Наука», Ленингр. отд-ние, 1968. 320 с. (АН СССР. Отд-ние общей и техн. химии. Журн. орган. химии).

БОГОРОДСКИЙ В. В. Физические методы исследования ледников. Л., Гидрометеониздат, 1968. 214 с.

БОУЭН Г. и ГИББОНС Д. Радиоактивный анализ. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1968. 360 с. Библиогр. 869 назв.

ВЕЙГАНД К. и ХИЛЬГЕТАГ Г. Методы эксперимента в органической химии. Пер. с 3-го нем. изд. М., «Химия», 1968. 944 с.

Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. [В 12-ти т.]. М., «Недра», 1968. (М-во геол. СССР).

Т. 11. Горючие сланцы. 607 с. Библиогр. с. 573—582.

Геофизическая аппаратура. [Сб. статей]. Л., «Недра», Ленингр. отд-ние, 1968. (М-во геол. СССР. Особое констр. бюро).

Вып. 38. 189 с.

Итоги исследований по геологии и географии за 50 лет. 1917—1967. Тр. Межвуз. науч. конф., посвящ. пятидесятилетию Великой Октябрьской соц. революции. Томск, Изд. Томского ун-та, 1968. 202 с. (Томский гос. ун-т им. В. В. Куйбышева).

КАЗИЦЫНА Л. А. и КУПЛЕТСКАЯ Н. Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., 1968. 292 с. (Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. Хим. фак. К-ра орган. химии).

КАРАПЕТЬЯНЦ М. Х. и КАРАПЕТЬЯНЦ М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 471 с. Библиогр. 2733 назв.

КОРОЛЬКОВ Н. М. Теоретические основы ионообменной технологии. Рига, «Лиезма», 1968. 293 с.

МАРРЕЛ Дж., КЕТТЛ С. и ТЕДДЕР Дж. Теория валентности. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 520 с.

Немецко-русский словарь по пластмассам, каучуку и резине, химическим во-

локам, лакам и краскам. Около 20 000 терминов. М., «Сов. энциклопедия», 1968. 528 с.

Основные проблемы океанологии. Доклады на пленарных заседаниях. М., «Наука», 1968. 322 с. (Второй Междунар. океаногр. конгресс. Москва. 30 мая — 9 июня 1966 г.).

ПЕТРОВ А. А. и ГЕНУСОВ М. Л. Ионная теломеризация. Л., «Химия», Ленингр. отд-ние, 1968. 295 с.

ПОЛУЭКТОВ Н. С. и КОНОНЕНКО Л. И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных редкоземельных элементов. Киев, «Наукова думка», 1968. 170 с. (АН УССР. Ин-т общей и неорган. химии).

РОЗЕНБРОК Х. и СТОРИ С. Вычислительные методы для инженеров-химиков. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 443 с.

САРВ Л. Остракоды Craspedobolbinidae, Beyrichiidae и Primitiopsidae силура Эстонии. Таллин, 1968. 104 с. (АН ЭССР. Ин-т геол.).

Современные обогащательные и брикетные фабрики Франции. (Обзор). М., 1968. 71 с. (М-во угольной пром-сти СССР. ЦНИИ экономики и научно-техн. информации угольной пром-сти. Серия «Технология и экономика обогащения и брикетирования угля»).

ТРЕГЕР В. Е. Оптическое определение породобразующих минералов. Пер. с нем. М., «Недра», 1968. 198 с.

Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. [Сб. статей]. М., «Химия», 1969. 495 с.

ФИШЕР Э. и ВЕРНЕР Г. π-комплексы металлов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 264 с. Библиогр. 521 назв.

Численное моделирование процесса стока горных рек. [Сб. статей]. Л., Гидрометеониздат, 1968. 62 с. (Глав. упр. гидрометеорол. службы при СМ СССР. Среднеаз. науч.-исслед. гидрометеорол. ин-т. Труды. Вып. 29).

Экономические проблемы развития и размещения химической промышленности. М., «Наука», 1968. 399 с. (Ин-т экономики АН СССР. НИИ техн.-экон. исследований «НИИТЭХим»).

Vene-eesti määnduse sõnastik. Ca 9000 terminit. Koost. L. Lainoja, N. Nurm, G. Paalme ja M. Kindlam. Tln., «Valgus», 1969. 236 lk. (Mäetööstuse Tead.-Tehn. Ühingu Eesti Osakond. ENSV TA Keele ja Kirjanduse Inst.).