

Er. 5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР



**KEEMIA
GEOLOOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ**

**16 | 3
1967**



Er. 5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

KEEMIA
GEOLOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ

16 | 3

1967

KIRJASTUS „PERIOODIKA“ TALLINN
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ПЕРИОДИКА“ ТАЛЛИН

Toimetuse kolleegium:

tehnikateaduste kandidaat O. Eisen, tehnikateaduste doktor M. Gubergrits, geoloogia-mineraloogiateaduste kandidaat D. Kaljo, ENSV TA korrespondentliige O. Kirret (esimees), geoloogia-mineraloogiateaduste doktor R. Männil, ENSV TA akadeemik K. Orviku (aseesimees), ENSV TA korrespondentliige H. Raudsepp, ENSV TA korrespondentliige I. Sibul, geoloogia-mineraloogiateaduste kandidaat H. Viiding.

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

Редакционная коллегия:

кандидат геолого-минералогических наук X. 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. Рудсепп и И. Сибуль, кандидат технических 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

Ep. 8415



Peatoimetaja M. Raudsepp

Toimetaja I. Apananski, tehniline toimetaja A. Sõnno, korrektorid E. Erm, J. Reier.

Ladumisele antud 12. V 1967. Trükkimisele antud 8. VIII 1967. Staicele Paberivabriku trükipaber nr. 1, 70 × 108/16. Trükipoognaid 6,5 + 5 kleebigist + lisa. Tingtrükipoognaid 10,5. Arvestuspoognaid 10,39. Trükiarv 800. MB-06043. Tellimise nr. 3316. H. Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. II.

Сдано в набор 12. V 1967. Подписано в печать 8. VIII 1967. Типогр. бумага № 1, 70 × 108/16. Бум. ф-ка Стайцеле, Латв. ССР. Печ. л. 6,5 + 5 вкл. + прилож. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 10,39. Тираж 800. Изд. № 06043. Заказ № 3316. Типография им. X. Хейдеманна, Тарту, ул. Юликооли 17/19. II.

К 50-ЛЕТИЮ ВЕЛИКОГО ОКТЯБРЯ

Великая Октябрьская социалистическая революция открыла новую страницу в истории развития человеческого общества. Она ликвидировала политическую власть эксплуататорских классов на одной шестой части земного шара, создала условия для активного участия всего трудового народа в строительстве своего государства и всех сторон своей жизни. Социалистические принципы были положены в Советском государстве в основу коренных преобразований общества, экономики и культуры.

Октябрьская революция провозгласила великие идеи мира между народами, равноценность всех рас, равноправие и дружбу между всеми народами, великими и малыми. Уже в первые месяцы после октябрьского переворота многие прогрессивные люди на Западе отмечали, что Октябрьская революция всколыхнула все человечество, дала всем угнетаемым надежду на освобождение от капиталистического и колониального ига. Рабочие, крестьяне и трудовая интеллигенция осознали свою силу и историческую роль в построении нового, справедливого общества, общества без эксплуатации одного народа другим, человека человеком. За 50 лет социалистический строй утвердился на одной трети нашей планеты. Да и в капиталистической части мира после Октября стало уже невозможно попира́ть права и интересы трудящихся с такой наглостью, как раньше. Рабочие, крестьяне и интеллигенция начали смелее выступать за свои экономические и политические права, за право на образование и приобщение к культуре. Мир стал после Великой Октябрьской революции иным, чем он был дотоле. Яснее открылись народам исторические перспективы, а каждому трудящемуся — ближайшие цели и пути в борьбе за лучшие условия труда и жизни в целом.

Наглядно проследить благотворное историческое значение Великой Октябрьской революции можно на примере экономического и культурного развития народов Советского Союза, особенно малых народов, лучшие представители которых плечом к плечу с русским пролетариатом и его передовым отрядом — ленинской партией большевиков — боролись за торжество Великой Октябрьской социалистической революции.

Дело революции одновременно стало делом национально-освободительного движения народов бывшей царской России. Победа Октября привела к созданию нового многонационального государства. Ленинские идеи по национальному вопросу 2 ноября 1917 года были провозглашены в Декларации прав народов России, нашедшей широкий отклик во всем мире. В дальнейшем эти права были закреплены Конституцией Советского Союза.

Ленинская национальная политика Коммунистической партии Советского Союза и Советского правительства послужила той основой, которая на всем протяжении существования Советской власти на базе полной свободы объединяла народы Советского Союза в едином многонациональном социалистическом государстве, обеспечивала им быстрое экономическое и культурное развитие. Последовательное осуществление Коммунистической партией Советского Союза ленинской национальной политики еще крепче сплотило советские народы в тяжелые годы борьбы с фашизмом. Высокий патриотизм и самоотверженность советских людей, вызывавшие изумление всего мира, позволили победить сильного и коварного врага.

Основанная на равноправии дружба советских народов опирается на Программу Коммунистической партии Советского Союза, на Конституцию нашего государства, на структуру высшего законодательного органа — Верховного Совета СССР и Советского правительства.

Эстонский народ вместе со всеми свободными и равноправными народами могучего Советского Союза с чувством удовлетворения большими успехами, достигнутыми в политической жизни, экономике и культуре, встречает полувековой юбилей Великого Октября. Его путь к высотам юбилейного года был нелегким. После воодушевляющих побед в строительстве эстонского народного государства в 1917—1918 годах наступили годы мрачной реакции — немецкая оккупация, вмешательство империалистических держав и захват власти буржуазией. Борьба с буржуазной диктатурой потребовала от эстонского народа немалых жертв. Победа пришла в 1940 году, но ненадолго. Последовали тяжелые годы фашистской оккупации, экономическое разорение, разрушение культурных учреждений, гибель многих десятков тысяч людей. Сыны и дочери трудовой Эстонии в те мрачные годы плечом к плечу с другими народами Советского Союза героически сражались на фронтах Отечественной войны и в тылу врага. После победы над врагом начались годы самоотверженного труда по восстановлению разрушенного войной,

по дальнейшему развитию промышленности, сельского хозяйства и культурных учреждений. Эта работа из года в год шла все нарастающими темпами. Вместе с другими народами Советского Союза трудящиеся Советской Эстонии могут сейчас гордиться достигнутыми в результате совместных усилий успехами.

Наше народное хозяйство оставило далеко позади довоенный уровень и уверенно идет к новым высотам. Социалистическое сельское хозяйство по урожаям и показателям животноводства догоняет и перегоняет уровень передовых по развитию сельского хозяйства капиталистических стран. Большие успехи достигнуты в народном образовании, в подготовке специалистов с высшим и средним образованием. На каждые 10 000 человек у нас приходится студентов больше, чем в любой капиталистической стране. Создана Академия наук Эстонской ССР. В содружестве с учеными других республик наши ученые успешно развивают науку. Численность научных работников в послевоенный период возросла быстрее, чем численность других групп населения. В ряде разделов науки наши ученые идут на уровне мировой науки.

Перед эстонским народом открыты дальнейшие широкие перспективы в государственном строительстве, в повышении материального уровня жизни, удовлетворении своих духовных потребностей.

Вместе с другими народами эстонский народ борется за высокие идеи коммунизма, за мир во всем мире, за дружбу всех народов, ибо в этом залог процветания человечества.

Мийссель

H. RAUDSEPP, O. KIRRET

PÕLEVKIVIKEEMIA ARENEMISTEEST

Põlevkivitööstust hakati Eestis rajama poole sajandi eest. Peaaegu samal ajal alustati ka uurimistöödega põlevkivikeemia ja tehnoloogia alal. Põlevkivi uurimise esimeseks keskuseks kujunes Tartu Ülikool. Professor P. Kogerman ja tema kaastöötajad andsid esimese iseloomustuse põlevkivikerogenile ja põlevkivi utmisel tekkivatele produktidele. Laboratooriumi rajamisega Riikliku Põlevkivitööstuse juurde Kohtla-Järvel laienes uurimistööde front. Laboratooriumis uuriti põlevkivi üksikute kihtide koostist, uttesaaduste iseloomu, bensiini omadusi ning rafineerimise viise ja põlevkivibituumeni tootmise viise. Uurimistööde ulatus suurenes veelgi Olikivide Uurimise Laboratooriumi asutamisega Tartu Ülikooli juurde. Põlevkivi uurimisega tegelesid ka Kiviõli tehase laboratoorium ja mõned teised laboratooriumid Tallinnas. Suure Isamaasõja alguseks olid täiesti välja kujunenud kolm tööstuslikku põlevkiviutmise süsteemi: utmine generaatorites (Kohtla-Järve), tunnelahjudes (Kiviõli, Sillamäe) ja pöörlevates retortides (Kohtla-Nõmme). Seega oli tehniliselt lahendatud üks põhiküsimusi — põlevkivist oli saamise tehnoloogia. Raskemaks probleemiks osutus aga põlevkivi uttesaaduste kasutamine. Juba esimestest uurimistöödest Tartu Ülikoolis selgus, et põlevkivi utmisel saadud õlid oma keemiliselt koostiselt ei vasta naftale ega sellest saadud produktidele ei ka teiste põlevkivide (näit. Šoti põlevkivi) utteproduktidele. Eesti põlevkivi utmisel saadud õli sisaldas rikkalikult mitmesuguseid hapnikuühendeid — fenoole, karboksüülhappeid, neutraalseid hapnikuühendeid — ja küllastumata süsivesinikke, mis põhjustasid põlevkivi uttesaaduste ebastabiilsust. Põlevkivisaadused, eriti kergemad fraktsioonid, olid ebameeldiva lõhnaga.

Kõigepealt leidis kasutamist põlevkivikütteõli: seda hakati tarvita raudteevedurite ja tööstusahjude kütmiseks. Põlevkivibensiin, vaatamata kõrgemale oktaanarvule, võrreldes tollaegsete naftabensiinidega, oli ebameeldiva lõhnaga, liiga suure väävlisisaldusega ja vaikude moodustumiseks madala stabiilsusega. Nii uttehaste uurimislaboratooriumides kui ka Tartu Ülikooli Olikivide Uurimise Laboratooriumis suudeti siiski välja töötada enam-vähem vastuvõetava stabiilsusega, agressiivset väävlit mittesisaldava bensiini tootmise viise. Üldväävlisisaldus jäi selles siiski veel liiga kõrgeks, samuti ei õnnestunud kõrvaldada bensiini ebameeldivat lõhna. Heade antiseptiliste omaduste tõttu leidis liiprite ja muu puitmaterjali töötlemiseks kasutamist ka põlevkivi-immutusõli, ja mitte üksnes kodumaal, vaid seda

eksporditi ka mujale. Põlevkivitööstus tootis küllaldaselt hulgal ka bituumenit, mida kasutati teede ehitusmaterjaliks. Esialgsed bituumenteede ehitamise ja kasutamise katsed andsid ebarahuldavaid tulemusi. See oli tingitud osalt kogemuste puudumisest bituumenkatttega teede ehitamisel, peamiselt aga ebasoodsast põlevkivibituumeni tootmise režiimist. Põhjalik uurimistöö Tartu Ülikooli Ölikivide Uurimise Laboratooriumis bituumeni tootmise üksikküsimuste lahendamiseks selgitas ka bituumeni omaduste, eriti stabiilsuse sõltuvust tema tootmise režiimist (puhumismeetodil) ja võimaldas toota sellist põlevkivibituumenit, mis oma kvaliteedilt palju ei erine nud naftabituumenist.

Suure Isamaasõja järgseil aastail toimus põlevkivitööstuse arengus murrang. Põlevkivi energeetiline ja tehnoloogiline tarbimine mitmekordistusid. Märkimisväärseks sündmuseks oli maailma esimese põlevkivi-gaasivabriku käikulaskmine Kohtla-Järvel, millega laienes põlevkivi termilise töötlemise saaduste nomenklatuur.

Märksa intensiivsemalt hakkasid nüüd arenema põlevkivikeemilised uurimised. Põlevkivitööstuse poolt rikkalikult finantseeritud uurimistööd ja hästi sisustatud uurimisbaasid võimaldasid kiiresti lahendada paljusid küsimusi. Esialgseks uurimiskeskuseks põlevkivikeemia alal kujunes Tallinna Polütehniline Instituut; hiljem kaasnesid sellega Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituut ja taastatud põlevkivitehaste uurimislaboratooriumid, veel hiljem — vastset loodud Põlevkivi Instituut Kohtla-Järvel. Tallinna Polütehnilises Instituudis arenes uurimistöö mitmes suunas. Kerogeeni struktuuri uurimine näitas, et põlevkivikerogeen sisaldab aromaateid struktuurielemente, mis on ka üheks fenoolide rikkaliku esinemise põhjuseks põlevkiviõlis. Põlevkivikerogeeni struktuuri küsimustes toimunud diskussioon stimuleeris vastavaid uurimistöid. Tallinna Polütehnilises Instituudis tehtud töödest paistavad silma põhjalikud uurimised põlevkivi termilise lõhustamise alal. Need näitasid, et see algab juba 275—300° C temperatuuril, kusjuures paralleelselt termobituumeniga tekivad kergemad lõhustumisproduktid, süsivesinikud ja hapnikuühendid. Seega kummutati varem õigeks peetud seisukoht, et esiteks tekib kõrgmolekulaarne termobituumen, mis hilisemal destruktsioonil annab gaasi, õli ja koksi. Saadud uurimistulemused võimaldavad sügavalt iseloomustada põlevkivi uttemehhanismi ja seletada paljusid küsimusi, mis kerkivad põlevkivi tööstuslikul utmisel. Oluline panus on antud ka põlevkivibituumeni tootmise kemismi, keemilise koostise ja stabiilsuse selgitamisel. Nende tööde tulemusel võimaldus parandada bituumenteede kvaliteeti. Väga süstemaatilisel on Tallinna Polütehnilises Instituudis uuritud põlevkivifenoolide omadusi ja kasutamise võimalusi. Sellega saadi esmakordselt õige ülevaade põlevkivifenoolide keemiast. Selgus, et põlevkiviõlifraktsioonide defenoleerimisel jääb osa fenoolide (kuni 20—30%) õlisse. Nii leelises lahustuvate kui ka mittelahustuvate põlevkivifenoolide keemilise koostise määramine võimaldas teha kaugeleulatuvaid järeldusi nende kasutamise kohta ja koostada nende tootmise ning kasutamise reaalse skeemi. Uurimine näitas, et põlevkivifenoolid koosnevad peamiselt kahest ühendite rühmast — ühealuselistest ja kahealuselistest fenoolidest —, mis teineteisest oma reaktsioonivõime poolest oluliselt erinevad. Sellest nähtub, et mõlemad rühmi on otstarbekohane eraldi kasutada, sest ainult nii viisi on võimalik sobitada neid lähteaine keemilistele omadustele. Töötati välja mitu kahe- ja ühealuseliste fenoolide eraldamise viisi, mis võimaldavad toota neid edukalt mitmesugustest põlevkiviõlifraktsioonidest. Tallinna Polütehnilises Instituudis teostatud uurimised näitasid, et kahealuselisi fenoolide saab kasutada liimvaikude tootmiseks, mis sobi-

vad puitlaastplaatide valmistamiseks, linoleumi ja isoleerplaatide liimimiseks. Kahealuselised fenoolid on tooraineks ka parkainete sünteesil. Põlevkivifenoolide vähema reaktiivsusega osa — ühealuselisi fenooli — võib kasutada lakkvaikude toorainena. Detailselt on Tallinna Polütehnilises Instituudis uuritud ka uttevete fenoolide koostist ja kasutamise võimalusi. Uttevete fenoolid koosnevad peamiselt lihtsamatest kahealuselistest fenoolidest — metüül- ja dimetüülresortsiinidest. On välja töötatud mitmete liimvaigumarkide tootmise menetlus. Liimainet on edukalt kasutatud linoleumi valmistamiseks, mitmete ehitusdetailide liimimiseks jne. On näidatud, et pärast vastavat fraktsioneerimist ning puhastamist võib uttevete kahealuselisi fenooli kasutada epoksüvaikude, fosforhappe polüestervaikude ja polükarbonaatide sünteesimiseks.

Järgnevalt vaadeldakse põlevkivikeemia-alaste uurimistöode põhilisi tulemusi Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudis. Põlevkivikerogeeni kui loodusliku kõrgmolekulaarse aine keemilise loomuse uurimisele pöörati algul vähe tähelepanu. Varasematest aegadest oli teada vaid üksikuid uurimistöid, millel pealegi puudus omavaheline seos. Põlevkivikerogeeni keemilise loomuse tundmine on aga väga vajalik tema termilisel või keemilisel töötlemisel. Seetõttu hakati vabariigi uurimisasutustes (TA Keemia Instituudis ja Tallinna Polütehnilises Instituudis) välja selgitama põlevkivikerogeeni geneesi ja keemilist koostist.

Algul uuriti põlevkivikerogeeni Bone'i meetodil. Saadud tulemuste analüüs näitas, et see huumussünteetilise puhul kasutatav meetod pole otseselt sobiv põlevkivikerogeeni uurimiseks.

Kerogeeni oksüdeerimisel kaaliummanganaat(VII)-ga leeliselises keskkonnas saadi peamiselt etaandihapet (oblikhape) ja süsinikdioksiidi.

Keemia Instituudis teostatud uurimistööd põlevkivikerogeeni oksüdeeriva lagundamise alal kaaliummanganaat(VII)-ga leeliselises lahuses võimaldasid kindlaks teha ning diferentseerida kerogeeni struktuuri-elemente ja iseloomustada keemiliselt 72,7% kerogeeni süsinikust. Ligi 50% süsinikust identifitseeriti küllastatud ühe- ja kahealuseliste α -, ω -C₄—C₁₀-hapetena. Arvutuse teel tehti kindlaks, et oksüdeerival lagundamisel moodustab ligi 70% kerogeenis leiduvast süsinikust küllastatud happed. Tuldi arvamusele, et põlevkivikerogeen tekkis alampaleosoilise aegkonna keskordoviitsiumi meres peamiselt fütoplanktoni ning vetikate rasv- ja süsivesikkomponentidest. Arvatavasti tekib põlevkivi termilisel lagunemisel kerogeeni makromolekuli süsivesikkomponendi keemilisest loomusest tingituna rohkesti mitmesuguseid fenooli.

Põlevkivikerogeeni oksüdeerival lagundamisel saadakse kuni 60% ulatuses kerogeeni kaalust küllastatud kahealuselisi happed, alates butaandihappest (merevaikhape) kuni dekaandihappeneni (sebatsiinhape). Neist 50% moodustavad happed heksaandihappest (adipiinhape) kuni dekaandihappeneni. Need on hinnalised monomeerid plastmasside tööstusele. Lahendati ka põlevkivikerogeeni kontsentraadi saamise küsimus: põlevkivi floteerimisel saadakse flotokontsentraat, mis sisaldab 90—92% kerogeeni.

On välja töötatud kaks varianti: üks kerogeeni kontsentraadi oksüdeerimiseks kontsenteeritud lämmastikhappes temperatuuril alla 100° ja üheatmosfäärilisel rõhul, teine kerogeeni oksüdeerimiseks lahjendatud (20—30%-lise) lämmastikhappe ja õhuhapnikuga temperatuuril üle 100° ning kõrgendatud rõhul.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia Tehnilise Katsebaasi katseseadmel saadud puhastatud küllastatud dikarboksüülhappeid katsetatakse edukalt

NSV Liidu Keemiatööstuse Ministeeriumi uurimisinstituutides. Nii on selgunud, et puhastatud hapete segust võib valmistada polüestrid, polüamiide, tahkeid ning elastseid poorseid materjale, tehishaha-lakke ja polüesteruretaan-tüüpi tehishahka. Keemia Instituudis sünteesiti dikarboksüülhapete segust ja heksametüleendiamiinist polüamiidvaike, millele sulamistäpp oli 245—250°.

Ulatuslike eksperimentide põhjal töötatakse veel käesoleval aastal välja kerogeenist dikarboksüülhapete tööstusliku tootmise alused.

Tähelepanu on osutatud ka diktüoneemakilda keemilise loomuse tundmaõppimisele. Teatavasti ületavad diktüoneemakildavarud ligikaudu kahekordselt põlevkivivarusid. Diktüoneemakilda kerogeeni mineraalhapelises hüdrolüsaadis määrati 11 aminohapet, mis kuuluvad loomsetes ja taimsetes valkudes enam levinud 21 happe hulka.

Veel tehti hüdrolüüsiproduktides kindlaks lihtsuhkrute — glükoosi, arabiinooši ja ramnoosi — ning aminosuhkru — glükoosamiini — esinemine.

Nii aminohapete kui ka lihtsuhkrute esinemine hüdrolüsaadis lubab järeldada, et diktüoneemakilda kerogeenis etendavad olulist osa melanoidiini-tüüpi ained. Diktüoneemakilda kerogeen pole tekkinud kitiinist, vaid on valkude, süsivesikute ja kitiini mittetäieliku lagunemise produktidest resünteeritud aine. Diktüoneemakilda kerogeen on nii taimse kui ka loomse päritoluga.

Ka põlevkivikerogeeni astmelisel hüdrolüüsil 5%-lise soolhappega tehti hüdrolüsaadis kvalitatiivselt kindlaks suhkrute esinemine ja avastati paberkromatograafia abil rida aminohappeid.

Põlevkivi keemilis-tehnoloogilisel kasutamisel on üheks kesksemaks probleemiks tema termiline töötlemine. Kuni viimase ajani on põlevkivi-keemiatööstus andnud toodangut ainuüksi põlevkivi termilise töötlemise alal mitmesugust tüüpi seadmeil.

Et olemasolevad põlevkivi termilise töötlemise seadmed pole ratsionaalsed, mis väljendub nende konstruktsioonide metallimahukuses, termilise protsessi aeglases kulgemises ning reguleeritavuses jne., siis on asutud uute, efektiivsemate termiliste meetodite otsingule. Põlevkivi termilise töötlemise uute meetodite otsinguil jäädi peatuma nn. tahke soojusekandjaga meetodil, mis võimaldab töödelda peenpõlevkivi (tera suurus 0—12 mm).

Sellealase uurimistööga alustati 1949. aastal. Peale Keemia Instituudi võtsid tööst osa veel NSV Liidu Teaduste Akadeemia Energeetika Instituut, toleaegne Eesti NSV Kohaliku ja Põlevkivikeemia Tööstuse Ministeerium ning selle asutused ja ettevõtted, Eesti NSV Teaduste Akadeemia Energeetika Instituut ja Eesti NSV Teaduste Akadeemia Ehituse ja Ehitusmaterjalide Instituut; hiljem liitus siia veel Kohtla-Järve Põlevkivi Instituut.

Samal aastal ehitati ja lasti käiku masinatehase «Ilmarine» territooriumil pooltööstuslik katseseade, mille läbilaskevõime oli 2,5 tonni põlevkivi ööpäevas. Tahke soojusekandjaga meetodi katsetamine sellel katseseadmél kinnitas põlevkivi utmisprotsessi kõrget intensiivsust. Kui tükkpõlevkivi-meetodil töötaval katseseadmél kulus põlevkivi kuumutamiseks 475—500° C-ni 2—3 tundi, siis uuel seadmél tuli põlevkivi kuumutada lenduvate ainete täielikumaks eraldamiseks üksnes 12—15 minutit.

Seadmél uuriti mitmeid utmisprotsessi tehnoloogilise režiimi variante (õli- ja gaasivariante). Tehti kindlaks utmisprotsessi optimaalsed variandid: temperatuur, protsessi kestus, soojusekandja ja põlevkivi kulu vahetõrd, tehnoloogilise kolde ja keevkihiga kuivati hüdrauline

ja temperatuurirežiim jm. Utmisprotsessi saaduste detailne uurimine näitas, et reaktsioonist lahkuv auru ja gaasi segu viibib lühiajalise krakkimise tingimustes. Sellest siis ka bensini, õli ja gaasi koostise märgatav erinevus, võrreldes teistel seadmetel saadud produktide koostisega.

Utmisel saadud gaas sisaldab rohkesti küllastumatuid gaasilisi süsivesinikke, mis on väärtuslikuks lähteaineks polüetüleenil jm. ainete sünteesideks. Vedelate produktide kerged ja keskmised fraktsioonid sisaldavad samuti rohkesti küllastumatuid ühendeid, mida saab kasutada pindaktiivsete ainete sünteesil.

Edukalt kulgenud pooltööstuslike katsete tulemuste alusel ehitati ja lasti käiku Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadis tööstuslik katseseade, mille läbilaskevõimeks oli 250 tonni põlevkivi ööpäevas, ja hiljem suurem katseseade läbilaskevõimega 500 tonni põlevkivi ööpäevas. Uurimistööde tulemusena saadi põlevkivikerogeeni ehituse ja omaduste iseärasuste kohta uusi andmeid, millel on määrav tähtsus põlevkivi termilise lagunemise mehhanismile. Viimane sarnaneb mõnede polümeeride destruktsiooniga. Lagunemisproduktide saagis ja koostis sõltuvad vahetult primaarsete destruktsiooniprotsesside kulgemise kiirusest, iseloomust ja sügavusest, samuti sekundaarsetest termilise stabilisatsiooni protsessidest. Viimased olenevad süsteemi termodünaamilisest iseloomust, kuumutamiskiirusest ja lagundamistemperatuuri potentsiaalst. Nende tegurite kasutamine võimaldab teaduslikult juhtida põlevkivi termilise lagunemise protsessi ja tõsta selle keemilist efektiivsust. Oluline seejuures on reaktsioonist väljuvate lenduvate ainete sekundaarsete kontaktprotsesside stimuleerimine või piiramine. Saadud tulemuste alusel on võimalik suunata protsesse mitmesugustes kuumutamistingimustes ja seadmetes. Katselised uurimistööd võimaldasid kvantitatiivselt iseloomustada põlevkivi termilisel töötlemisel toimuvaid muutusi, nagu poorsust, mehaanilist tugevust, kalduvust purunemisele ja peendispersse tolmu tekkele, mis saastab töötlussaadusi ja ladestub gaasikäikudes. Saadi andmeid põlevkivi efektiivse temperatuuri ja soojusejuhtivuse ning soojusemahutavuse väärtuste muutumise kohta tema termilise töötlemise käigus.

Teoreetiliste tööde tulemuste põhjal määrati kindlaks optimaalsed näitajad põlevkivi töötlemiseks tahke soojusekandjaga nii õli- kui ka gaasivariandil, kusjuures peetakse silmas saada utteproduktides võimalikult rohkem alkeenseid koostisosi. Koostati skeemid põlevkivigaasi kasutamiseks ning jääkgaasi-segu ümbertöötamiseks ammoniaagi sünteesi jaoks.

Projekteerimisorganisatsioonile «Lenteploprojekt» anti üle tulevase energokeemiakombinaadi projekteerimise lähtealused. Selline energokeemiakombinaat toodaks elektrienergiat ja keemiatööstusele vajalikke lähtetootaineid.

Rida eespool nimetatud töid tehti koos G. M. Kržžanovski nim. Energeetika Instituudiga (juhtiv asutus tehnoloogia ja konstruktsioonide väljatöötamise alal), Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadiga ning Põlevkivi Instituudiga.

Põlevkivi kasutamine keemiliseks sünteesiks võis tõsiselt kõne alla tulla alles siis, kui uurimistulemustest saadi juba konkreetseid andmeid põlevkiviõli individuaalsete ühendite ja grupikomponentide ning nende eraldamise kohta.

Põlevkivi termilise töötlemise saadused, eriti kergemad põlevkiviõli-fraktsioonid sisaldavad alkeene, alkaane ja alküülaromaatseid süsivesinikke. Peale selle leidub põlevkiviõlis veel dieene, tsükloalkeene

ning hapniku- ja väevliühendeid, mis põhjustavad põlevkiviõli ebastabiilsuse ja annavad talle ebameeldiva lõhna.

Süsteemaatiline uurimine võimaldas välja töötada meetodid kergeimate põlevkiviõlifraktsioonide stabiliseerimiseks ning alkeenide ja alkaanide eraldamiseks valikekstraktsiooni teel.

Töötati välja tööstuslik meetod alkeenide saamiseks põlevkiviõlist. See meetod võimaldab saada värvusetu stabiilse lähteaine, mis sisaldab 50—55% alkaane, 35—40% alkeene ja 8—10% alküülaromaatseid süsivesinikke.

Tööstuslik meetod töötati välja ka aromaatsete süsivesinike saamiseks kamberahjuõlist. Mainitud töödega loodi võimalus valmistada põlevkiviõlist pindaktiivseid aineid pesemisvahendite tööstusele.

Benseeni alküülimisil vastava alkeeniga tekib fenüülalkaan. Selle sulfoneerimisel saadakse fenüülalkaansulfohape, mille naatriumsool ongi pindaktiivne aine.

Veel kasutatakse pindaktiivsete ainetena monoalküülsulfaate, mis tekivad alkeeni või alifaatse alkoholi esterifitseerimisel väävelhappega. Alkeene leidub põlevkiviõli ja nafta termilise töötlemise saadustes. Uuritü väävelhappe liitumist põlevkiviõlis leiduvate alkeenidega. Selgitati sulfoestrite saamise reaktsiooni sõltuvust temperatuurist, reaktsiooni kestusest jm.

Uurimistulemuste alusel töötati välja tööstuslik meetod monoalküülsulfaadi-tüüpi pesemisvahendi sünteesimiseks põlevkiviõlist.

Süsivesinikrühmade eraldamine ja alküülimis- ning sulfoneerimisprotsesside uurimine võimaldas välja töötada tööstusliku meetodi alküülarüülsulfonaadi-tüüpi pesemisvahendite tootmiseks põlevkiviõlist. Väljatöötatud tehnoloogilist protsessi kontrolliti Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadis, kus saadi 5 tonni pindaktiivset ainet. Katsepartiist valmistati vastava eriala instituutides pesemisvahendeid, mida analüüsi ja katsetati tekstiili-, parfümeeria- ja seebitööstuses. Neile anti rahuldav hinnang.

Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaati rajatud pesemisvahendite tsehhi esimene järk on suurelt osalt juba valmis. Tarvis on lõpetada veel seadmete montaažitööd.

Hiljuti kinnitati tsehhi teise ehitusjärgu projekt, mis vastavate retseptuuride järgi näeb ette pesemisvahendite valmistamise kohapeal.

Märkimisväärseid tulemusi on saadud spektraalsete ja kromatograafiliste meetodite rakendamisel põlevkiviõli kvantitatiivse individuaalse koostise uurimisel. On uuritud tunnelahjude, generaatorite, tahke soojusekandjaga seadmete ja kamberahjude summaarseid õlisid. Tunnelahjude õlis on määratud 296 ja kamberahjutõrvas 203 individuaalset ühendit.

*

Nõukogude korra ajal on põlevkivikeemia alal avaldatud kümneid monograafiaid, teaduslike tööde kogumikke ja arvukalt teaduslikke artikleid. Eesti NSV-s on põlevkivikeemia arenemiseks olnud eriti avatud võimalused. Meie vabariik on põlevkivikeemia alal kujunenud üheks juhtivaks keskuseks Nõukogude Liidus.

Nõukogude Eesti keemikud koos kõigi Nõukogudemaa keemikutega tähistavad väärilt Suure Oktoobrirevolutsiooni 50. aastapäeva uute avastuste ja suurepäraste saavutustega, selleks et tugevdada oma ennasalgava tööga kommunismi materiaalsel baasi.

КАРЛ ОРВИКУ

РАЗВИТИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК В СОВЕТСКОЙ ЭСТОНИИ

Развитие геологических наук в Эстонии в течение последних 50 лет четко разделяется на два периода, сильно отличающихся друг от друга: период буржуазной власти (1918—1940 гг.) и период Советской власти, начавшийся в Эстонии в 1940 году.

В буржуазной Эстонии единственным научно-исследовательским учреждением, в котором выполнялись геологические исследования, долгие годы был Тартуский университет. Геологические исследования, в основном коренных пород, выполнялись здесь преподавателями кафедры геологии, а геоморфологические — преподавателями кафедры географии. Но поскольку число преподавателей на кафедрах было очень невелико, не могло быть и речи о выполнении планомерных и систематических теоретических исследований геологии территории республики.

В буржуазной Эстонии имелось еще Горное управление при Министерстве промышленности, основная задача которого состояла в надзоре за горной промышленностью и в выполнении небольших поисковых работ. Необходимо отметить, что в рамках последних проводились в небольшом объеме и буровые работы.

Определенную роль в изучении геологии и геоморфологии территории Эстонии играли также Общество естествоиспытателей при Тартуском университете и Комиссия краеведения при Эстонском литературном обществе.

Положение геологических наук мало изменилось и после 1937 года, когда был учрежден Государственный геологический комитет, так как его небольшой коллектив был занят в основном поисками и разведкой полезных ископаемых (фосфориты, глины) и геологической съемкой.

Несмотря на очень ограниченные возможности, существовавшие для теоретических геологических исследований в буржуазной Эстонии, в 1918—1940 годах был все же достигнут ряд существенных научных результатов.

Изучались в основном стратиграфия и палеонтология палеозойских отложений. Значительно были дополнены знания о стратиграфии нижнего кембрия, нижнего ордовика и кукурзеского горизонта, стратиграфии силура, в частности верхнего, и верхнего девона. Были составлены монографии, в частности брахиопод, а также мшанок, трилобитов, началось изучение остракод и др. Специальные литологические исследования коренных пород были начаты только в последние годы рассматриваемого периода в основном для решения литостратиграфических проблем.

В меньшем объеме выполнялись исследования по четвертичной геологии и геоморфологии. Эти работы были направлены в основном на выяснение стратиграфии плейстоцена и голоцена, используя для этого палинологический метод, на выяснение древних береговых образований,

геологии последнего оледенения и геоморфологии Североэстонского глинта. Необходимо отметить также исследования по ландшафтному районированию территории республики. Была составлена обзорная комплексная карта четвертичных отложений и геоморфологии.

Выполнялись также небольшие работы по исследованию подземных вод республики, но серьезные гидрогеологические исследования отсутствовали; не было и серьезных исследований по инженерной геологии.

Не выполнялись геофизические исследования для выяснения геологических структур, в частности кристаллического фундамента. В ходе общего изучения магнитного поля Балтийского моря и прилегающих территорий все же была выявлена сильная магнитная аномалия Йыхви, где были заложены две глубокие скважины (505 и 721 м), благодаря которым в кристаллическом фундаменте было установлено наличие породы со средним содержанием железа 20—25%. На основании общей схемы магнитного поля территории была создана первая схема геологического строения кристаллического фундамента в пределах республики.

Необходимо также отметить, что в 30-х годах было выяснено метеоритное происхождение Каалиских кратеров на острове Сааремаа.

О научных направлениях и результатах в области геологических наук, достигнутых в 1918—1940 годах, можно получить обзор по непериодической серии «Труды Геологического института Тартуского университета», в которой с 1924 года было опубликовано более 60 работ разного объема и содержания.

В связи с тем, что в рассматриваемые годы в Эстонии практически не было специальных геологических научно-исследовательских и производственных учреждений, подготовка геологов в университете была очень ограничена. Вследствие этого и кадры геологов были очень немногочисленны как в начале, так и в конце этого периода.

Восстановление Советской власти в Эстонии в 1940 году ознаменовало начало нового этапа и в развитии геологических исследований. Уже в первый довоенный год Советской власти (лето 1940 — лето 1941 гг.) объем геологических производственных исследований резко увеличился, велась подготовка к организации специального геологического научно-исследовательского учреждения, предусматривалось расширение подготовки специалистов-геологов в Тартуском университете. Но осуществление этих коренных изменений в развитии геологических наук в республике было прервано более чем на три года начавшейся в июне 1941 года Великой Отечественной войны. Развитие геологических наук в республике в условиях Советской власти смогло реально начаться только с осени 1944 года, когда территория Эстонской ССР была окончательно освобождена от фашистских оккупантов.

Научно-исследовательские работы пришлось в Эстонии после войны начать в очень трудных условиях, так как учреждения, занимавшиеся до войны геологическими исследованиями, потеряли большую часть своих кадров и материальной базы. В первые послевоенные годы нам помогали выполнять необходимые производственные геологические исследования многие всесоюзные геологические учреждения, в частности Северо-Западное геологическое управление МГ СССР и др.

Существенную роль в изучении геологии территории республики сыграли стратиграфические, палеонтологические и др. исследования, выполненные Всесоюзным научно-исследовательским геологическим институтом (ВСЕГЕИ), Всесоюзным нефтяным научно-исследовательским геологоразведочным институтом (ВНИГРИ), Ленинградским государственным университетом и рядом других научных учреждений братских союзных республик.

С 1957 года, когда было организовано Управление геологии при Совете Министров Эстонской ССР, геологические исследования производственного уклона — комплексная геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых, гидрогеологические изыскания и др. — выполняются последним. За десять лет Управление геологии стало самым крупным геологическим учреждением республики, удовлетворяя своими исследованиями, в основном прикладного характера, соответствующие запросы народного хозяйства. Оно является в полном смысле слова детищем Советской власти в Эстонии и свидетельствует о тех больших возможностях, которые открылись для геологических работ благодаря установлению в республике социалистического строя.

Кроме геологических исследований прикладного характера, Управление геологии при СМ ЭССР изучает также теоретические проблемы геологии республики, в частности проблемы тектоники, оруденения и геологического строения кристаллического фундамента. Необходимо отметить, что Управлением геологии при СМ ЭССР издан XXVIII том («Эстонская ССР») монографической серии «Геология СССР» (1960) и XXX том («Эстонская ССР») монографической серии «Гидрогеология СССР» (1966).

Начиная с первых послевоенных лет в ряде проектных институтов, в частности в «Эстонпроекте» и «Эстпромпроекте», выполнен большой объем инженерно-геологических изысканий, которых в предыдущий период проводилось очень мало.

Организации Управления геологии при СМ ЭССР несомненно способствовало то, что к моменту его создания и в последующие годы мы располагали уже местными кадрами специалистов, получившими подготовку в послевоенные годы в Тартуском государственном университете. В последнем, учитывая крайний недостаток геологов в республике после войны, с осени 1945 года началась подготовка молодых специалистов, продолжающаяся и по сей день. В геологических учреждениях сейчас работают в основном геологи, получившие подготовку в ТГУ. Ведется в университете и серьезная научно-исследовательская работа, в частности в области ряда теоретических проблем геологии коренных пород и четвертичного периода Эстонии.

Основным научно-исследовательским учреждением, в котором ведутся геологические исследования теоретического характера, является Институт геологии Академии наук Эстонской ССР, созданный в 1947 году.

С первых же дней работы Институт геологии приступил к комплексному исследованию геологии территории Эстонской ССР, обращая особое внимание на исследование биостратиграфии и литологии палеозойских пород, вопросы геологии четвертичного периода, изучение тектонических структур кристаллического фундамента и осадочной толщи геофизическими методами, вопросы гидрогеологии. Общая цель всех этих исследований состояла в выяснении закономерностей геологического строения и развития территории Эстонии. С течением времени вышеназванные научные направления института уточнялись и модифицировались, но в принципе они и сейчас остаются ведущими в его деятельности. Институтом достигнут ряд научных результатов, имеющих общетеоретическое значение и способствующих разрешению тех или иных народнохозяйственных проблем, в частности вопросов по использованию полезных ископаемых. Необходимо отметить, что в первые годы институту пришлось выполнить множество работ по поиску и установлению запасов полезных ископаемых республики. Уточнялись запасы горючего сланца, велись поиски месторождений фосфоритов и глин.

С 1956 года результаты научно-исследовательских работ института

публикуются в основном в «Трудах» института, а также в виде сборников статей или отдельных книг. К концу 1966 года опубликовано 20 выпусков «Трудов», общий объем которых превышает 250 печатных листов. Кроме того, многие статьи печатаются в соответствующей серии журнала «Известия АН ЭССР» и в других периодических изданиях.

Необходимо отметить, что при Академии наук Эстонской ССР имеется Геологический музей, входящий в структуру Института геологии АН ЭССР. В этом музее сосредоточены основные научные фондовые коллекции по геологии Эстонии, в том числе и многие керны глубоких бурений с территории республики. Последние хранятся на базе института в Пюсси (в районе Эстонского месторождения прибалтийского горючего сланца — кукерсита).

Из всего сказанного следует, что в Советской Эстонии существуют три основных геологических учреждения, каждое из которых выполняет свои специфические задачи в развитии геологических наук в республике и взаимно дополняет друг друга: Тартуский государственный университет, готовящий основные кадры молодых геологов, Управление геологии при СМ Эстонской ССР, главная задача которого состоит в выполнении геологических исследований производственного уклона, и Институт геологии Академии наук Эстонской ССР, основной задачей которого является теоретическое исследование геологических проблем.

Исследования по геологии палеозоя

Характерной частью геологического строения территории Эстонии является осадочная толща палеозойского возраста (кембрий, ордовик, силур, девон). С исключительной полнотой представлены слои ордовика и силура, содержащие в большом количестве хорошо сохранившиеся окаменелости, а также наиболее существенные полезные ископаемые (горючий сланец, фосфорит, строительные материалы) республики. Этим и объясняется то, что изучению палеозойских пород уделяют большое внимание уже более ста лет. Но особенно расширились соответствующие исследования только в последнее десятилетие, при этом ведущую роль играют работы, выполняемые в Институте геологии АН ЭССР.

Первоочередной задачей было и остается еще в течение нескольких лет уточнение стратиграфии ордовика и силура. При решении этой проблемы учитываются как палеонтологические, так и литологические характеристики слоев. Это нашло свое выражение в том, что, кроме биостратиграфических работ, в основу которых положено монографическое изучение тех или других групп фауны, выполнены и литостратиграфические работы по ордовика и силуру. Ревизии стратиграфических схем способствует то, что благодаря богатому буровому материалу мы располагаем соответствующим геологическим материалом не только с узкой полосы выхода тех или иных слоев, а с большой территории. Это позволяет решать не только вопросы стратиграфии, но и вопросы распространения и развития фауны, образования пород и фации, а также вопросы палеогеографического характера значительно шире и глубже, чем до сих пор.

Много внимания уделено на уточнение стратиграфии ордовика, с которым связаны такие полезные ископаемые, как горючий сланец и фосфорит. Опубликован ряд описаний горизонтов (кейлаского, оандуского и др.), монографически изучены ругозы, мшанки, остракоды, строматопороидеи, частью наутилоидеи, брахиоподы и трилобиты, начато изучение конодонтов. На основании этих новых исследований дана

уточненная стратиграфическая схема ордовика Эстонии, проведена корреляция этой схемы с соответствующими схемами смежных районов — Ленинградской области, Латвии, Скандинавии. Выполненные исследования позволили дать монографический обзор биостратиграфии ордовика Северной Эстонии и такой же обзор истории развития Балтийского бассейна в ордовике, в котором дана детальная биостратиграфическая характеристика ордовикских отложений этого бассейна с выделением в нем трех основных фациальных зон, установлены главные этапы геологического развития его и на этой основе предложена уточненная единая стратиграфическая схема ордовика Прибалтики и прилегающих областей.

Крупные результаты можно отметить также по изучению стратиграфии силура, которое ведется комплексно, т. е. совместно с палеонтологами и литологами. Из групп фауны силура изучались монографически ругозы, табуляты, строматопоры, остракоды, начато изучение брахиопод и граптолитов. Детально изучаются карбонатные породы силура. Монографическое обобщение стратиграфии силура будет закончено в ближайшее время.

Так как уточнение и совершенствование стратиграфических схем ордовика и силура Эстонии уже достигли уровня, на базе которого можно вполне удовлетворительно решать как теоретические, так и практические вопросы, то в ближайшем будущем предусмотрено усилить комплексные литофациальные и палеоэкологические исследования ордовика и силура.

В последние годы ведутся систематические работы и по изучению стратиграфии терригенных пород палеозоя Эстонии. Так как соответствующие слои бедны окаменелостями, то для выяснения стратиграфии их используются в основном литолого-минералогические и геохимические методы исследования. Детально изучены оболовые песчаники пакерортского горизонта (ордовик), успешно решаются вопросы стратиграфии практически немых нижнекембрийских отложений (балтийская и валдайская серии), выполняются литолого-минералогические исследования девонской песчанистой толщи. Все большее значение приобретают литофациальные исследования и при изучении терригенных пород палеозоя Эстонии.

Литолого-минералогические исследования палеозойских отложений имели также целью выяснить вещественный состав, закономерности образования и распространения соответствующих полезных ископаемых — ордовикских горючих сланцев, фосфоритов и др.

Особое место среди этих исследований занимают работы по изучению вещественного состава и условий образования горючего сланца. Установлены закономерности соотношений и распространения основных компонентов — органического вещества, карбоната кальция и терригенной части — в каждом слое сланца. Это дало возможность решать практические вопросы подготовки сланцевого топлива разного качества и состава. В дальнейшем предусмотрено продолжать литолого-минералогические и геохимические исследования палеозойских пород с целью повышения экономической эффективности использования полезных ископаемых.

Уже было обращено внимание на то, что в связи с совершенствованием стратиграфических схем ордовика и силура успешно изучается ряд групп фауны ордовика и силура (ругозы, строматопороидеи, табуляты, остракоды и др.). Значительные успехи достигнуты и в изучении фауны девонских рыб (псаммостеид и артродир). Эти монографические

палеонтологические исследования будут продолжены и в дальнейшем, так как это необходимо для решения как стратиграфических вопросов, так и вопросов осадконакопления и палеоэкологии.

Исследования по геологии четвертичного периода

Исследования по геологии четвертичного периода, выполняемые в Эстонии, характеризуются комплексностью — это обусловлено тем, что в большинстве случаев отложения и формы рельефа того или иного генетического типа четвертичного периода образовались одновременно, и поэтому совместное изучение их дает лучшие результаты при выяснении условий образования соответствующих отложений и форм рельефа, а также при уточнении стратиграфической схемы четвертичных отложений и при палеогеографических построениях.

Вопросы четвертичной геологии Эстонии в довоенное время изучались значительно меньше, чем геология палеозоя республики; не было и сводки по четвертичной геологии и геоморфологии Эстонии. В 50-х годах такая сводка по четвертичным отложениям и геоморфологии была составлена. Эти обобщения значительно способствовали дальнейшему исследованию четвертичной геологии и решению вопросов прикладной геологии. Одновременно с работами по обобщению материалов по четвертичной геологии и геоморфологии начались исследования ряда генетических типов отложений и форм рельефа.

Ввиду существенной роли отложений и форм рельефа последнего оледенения в Эстонии много внимания уделено выяснению распространения, строения и условий образования отложений и форм рельефа плейстоценовых оледенений. Соответствующие исследования будут одними из основных и в ближайшие годы. Хорошие результаты получены уже по исследованию озов и краевых образований Северной Эстонии, где они представлены в большом разнообразии и хорошо выражены. Эти исследования дали возможность уточнить и характер отступления последнего оледенения с территории Северной Эстонии. Успешно ведутся литолого-минералогические исследования морен, в частности количественными методами, что дало возможность уточнить стратиграфию моренных толщ, а также уточнить стадии последнего оледенения на территории Эстонии. Комплексные литолого-минералогические исследования будут и в дальнейшем играть значительную роль среди исследований четвертичной геологии Эстонии.

Вторым основным направлением в исследовании четвертичной геологии Эстонии является изучение древних и современных береговых образований. Геология древних береговых образований изучалась в основном геоморфологическими и палинологическими, а в последние годы и литологическими методами, что дало возможность значительно детализировать возрастные соотношения древних береговых образований, начиная с позднеледниковых береговых образований Балтийского приледникового озера и кончая позднеголоценовыми береговыми образованиями Лимнивого моря. Выполненные работы дали возможность уточнить также палеогеографические условия трансгрессии и регрессии Балтийского моря на территории Эстонии. Продолжение этих работ откроет возможность в недалеком будущем составить монографическую сводку древних береговых образований Балтийского моря в Эстонии. Еще в начальной стадии находятся исследования современного морского берега, которые направлены на установление закономерностей строения и развития прибрежных отложений и форм рельефа в условиях суммарного поднятия земной коры. В ходе этих работ выпол-

няются и подводные геологические исследования. В связи с исследованиями древних и современных береговых образований геологическими методами изучаются также современные и голоценовые тектонические колебания земной коры в пределах территории Эстонии.

Для лучшего познания геологического строения и развития территории Эстонии в голоцене изучались распространение и закономерности строения и развития карста в известняковых породах Северной Эстонии, геология и стратиграфия озерной извести и известняковой извести, строение и развитие речных долин Северной и Южной Эстонии. Выполнен ряд исследований регионального характера — изучены геология четвертичных отложений возвышенности Сакала, геологическое развитие озера Вуртсъярв и др.

При изучении четвертичной геологии Эстонии много внимания уделяется также уточнению стратиграфии четвертичных отложений. Эти работы ведутся в основном с применением палинологического метода. С помощью последнего достигнуты новые результаты по расчленению плейстоценовых отложений, включая и позднеледниковые отложения; уточнена также стратиграфия голоцена. При стратиграфических исследованиях все больше используются определения абсолютного возраста отложений радиоуглеродным методом, выполняемые соответствующей лабораторией Института зоологии и ботаники АН ЭССР в Тарту.

Исследование тектонических структур геофизическими методами

Кристаллический фундамент южного склона Балтийского щита архейского и протерозойского возраста на территории Эстонии, покрытый осадочной толщей мощностью до нескольких сотен метров, еще в конце 40-х годов был сравнительно слабо изучен. Так как для территории Эстонии тогда еще не существовало картины гравитационного и магнитного полей, которая могла бы быть использована для выяснения геологического строения кристаллического фундамента, Институт геологии в течение ряда лет выполнял гравиметрические и магнитометрические исследования, в результате которых были выяснены геофизические поля территории Эстонии, которые затем использовались для выяснения геологических структур кристаллического фундамента.

Разработаны общие черты геологического строения кристаллического фундамента Эстонии, послужившие необходимой основой для дальнейших детальных исследований кристаллического фундамента, которые уже начаты. Изучается детально ряд районов со значительными геофизическими аномалиями в Северной и Центральной Эстонии, например магнитная аномалия Йыхви, геофизические аномалии в районе Ульясте и Выхма, позволившие уточнить структуры пород с перспективными рудопроявлениями. В ближайшие годы в республике геофизические исследования будут сосредоточены на дальнейшем более углубленном изучении структурных особенностей кристаллического фундамента с целью выработать критерии прогноза полезных ископаемых в кристаллическом фундаменте.

В республике начато также петрографическое изучение пород кристаллического фундамента, что оказалось возможным благодаря глубоким бурениям, выполняемым Управлением геологии СМ ЭССР. Учитывая перспективность установления в кристаллическом фундаменте южного склона Балтийского щита рудных месторождений, комплексное изучение кристаллического фундамента представляет собой одну из наиболее существенных научных проблем, решением которой геологам Эстонии придется заниматься в ближайшие годы.

Необходимо отметить, что в послевоенные годы много внимания обращалось также на изучение рудопроявлений полиметаллов в осадочной толще Северной Эстонии.

В осадочной толще Северо-Восточной Эстонии распространены зоны тектонических нарушений северо-восточного простирания, усложняющие добычу сланца шахтным способом. В начале 50-х годов работами Института геологии было доказано, что эти зоны тектонических нарушений могут быть установлены методами электроразведки. Внедрение этих результатов в практику разведки горючих сланцев имело большое экономическое значение. И в последующие годы продолжались исследования зон тектонических нарушений, которые позволили в 1965 году разработать новую комплексную методику электроразведки, микромагнетометрии и геологических исследований для быстрого и дешевого выяснения геологического строения и точного местоположения зон тектонических нарушений и связанных с ними закарстованных участков, что способствует решению вопросов устойчивости кровли горных выработок около трещиноватых и закарстованных зон в осадочной толще. Методы электроразведки используются также для установления рельефа коренных пород и мощности четвертичных отложений.

В последние годы начаты поисковые исследования по выяснению возможностей использования гравиметрических методов для установления современных вертикальных движений земной коры и для выяснения причин и закономерностей этих движений в связи с поднятием Балтийского щита и изменением плотности субстрата. Для этого организована сеть гравиметрических пунктов высокой точности, которая используется для повторных измерений силы тяжести; используется для этой цели также гравиметрическая станция Института геологии.

Гидрогеологические и инженерно-геологические исследования

Еще в первые послевоенные годы подземные воды Эстонии были слабо изучены, отсутствовал сводный гидрогеологический обзор. В то же время восстановление и развитие народного хозяйства требовали решения многих вопросов, связанных с водоснабжением промышленности, городов, сельского хозяйства. Учитывая это, Институт геологии развернул исследования подземных вод. В результате многолетних работ, выполненных в институте, выяснены водоносные горизонты, выделены гидрогеологические районы, установлены химизм и режим подземных вод по горизонтам, а также условия формирования подземных вод Эстонии. Эти исследования, окончившиеся в 1965 г. представлением монографической сводки по гидрогеологии Эстонии, во многом помогли решению вопроса водоснабжения в республике и заложили прочную основу для дальнейших более углубленных исследований ее гидрогеологии, которые сейчас выполняются в основном Институтом геологии АН ЭССР и Управлением геологии СМ ЭССР.

Изучался и изучается ряд специальных проблем гидрогеологии республики, связанных главным образом с решением вопроса о формировании подземных вод. Здесь необходимо особо назвать исследования подземных вод Таллина и некоторых других городов, изучение вопроса о встречаемости минеральных вод в Эстонии и др. Заканчивается исследование трещинокарстовых вод Эстонского месторождения горючих сланцев, результаты которого помогут прогнозировать величину притока шахтных вод.

Территория Эстонии граничит на большом протяжении с морем, и

поэтому одним из вопросов гидрогеологии, изучаемых сейчас в республике, является выяснение взаимовлияния подземных вод суши и вод моря, в особенности выяснение условий осолонения морскими водами подземных вод в разных геологических и геоморфологических условиях. Начаты исследования по выяснению характеристики подземного стока на территории Эстонии, которая должна дать научно-технические основы для составления баланса и выяснения естественных ресурсов подземных вод республики. Выполняются специальные исследования по гидростратиграфии и характеристике движения подземных вод.

Новым научно-исследовательским направлением в республике, получившим развитие лишь после войны, является инженерная геология. В Институте геологии в конце 50-х — начале 60-х годов был составлен сводный обзор инженерно-геологических условий и инженерно-геологического районирования Эстонии. Была дана инженерно-геологическая классификация пород на основании генетических принципов, что позволило подразделить коренные породы на четыре, а четвертичные — на три геологические формации и последние — на ряд генетических комплексов, которым даны инженерно-геологические характеристики. Вся территория подразделена на 14 инженерно-геологических формаций. Составленная сводка позволяет правильно направлять планирование строительства в республике и дает общие основы для дальнейших детальных и углубленных инженерно-геологических исследований.

Говоря о развитии геологических наук в Советской Эстонии, необходимо обратить внимание и на успешное изучение в течение последнего десятилетия метеоритных кратеров Каали на острове Сааремаа и метеоритных кратеров Илуметса в Юго-Восточной Эстонии, инициатором которого является Метеоритная комиссия при АН ЭССР, организованная в 1954 году.

Все вышеизложенное показывает с достаточной ясностью, насколько расширилось по сравнению с предыдущими периодами изучение геологических проблем в Советской Эстонии. Теперь, кроме Тартуского университета, занимающегося геологическими исследованиями с 20-х годов XIX века, в республике имеются специальные геологические учреждения — Институт геологии АН ЭССР и Управление геологии СМ ЭССР, которые оборудованы всем необходимым для ведения разносторонних геологических исследований на уровне современной науки. Ведется систематическое и планомерное изучение геологии территории Эстонии для решения теоретических проблем и удовлетворения нужд народного хозяйства. Все это смогло осуществиться только благодаря установлению Советской власти в Эстонии.

Все геологи, работающие в геологических учреждениях республики, хорошо понимают это и вместе со всеми геологами Советского Союза торжественно отмечают 50-летие Великой Октябрьской социалистической революции, открывшей благоприятные условия для бурного развития геологических наук и в Эстонской ССР. Они и в дальнейшем будут прилагать все свои силы и знания, чтобы добиваться новых существенных успехов в изучении геологии республики, способствующих дальнейшему развитию теоретических проблем геологических наук и являющихся прочной основой для решения многих вопросов народного хозяйства — минерального сырья, водоснабжения, строительных грунтов и др., внося тем самым свой вклад в дело укрепления могущества Советского Союза.

Ю. ЭЙЗЕН, С. РАНГ, В. КАСК, О. ЭЙЗЕН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЦИКЛОГЕКСЕНОвого РЯДА

Сообщение второе

В настоящей статье, являющейся продолжением работы [1], обсуждается возможность идентификации соединений циклогексенового ряда в инфракрасной спектральной области. Если в [1] рассматривались спектральные закономерности 1- и 3-моноалкилциклогексенов $C_7 - C_{10}$, то здесь представлен материал по различным циклогексенам $C_{11} - C_{16}$.

Соединения циклогексенового ряда были синтезированы согласно методике, приведенной в [1], и очищены методом препаративной газовой хроматографии. Степень чистоты полученных при этом веществ характеризуется в табл. 1.

Таблица 1

Чистота циклогексеновых углеводородов, использованных для спектральных исследований

Углеводород	Изомер-1	Изомер-3
	%	
Пентилциклогексен-1	89,0	98,8
Гексилциклогексен-1	98,6	100,0
Гептилциклогексен-1	94,6	100,0
Октилциклогексен-1	87,4	94,5
Нонилциклогексен-1	94,1	98,0
Фенилциклогексен-1	100,0	100,0
Бензилциклогексен-1	98,3	100,0
Аллилциклогексен-1	98,0	100,0
Циклогексилциклогексен-1	100,0	98,5

Спектры снимались в области $400 - 3100 \text{ см}^{-1}$ с призмами из KBr , $NaCl$ и LiF , без растворителя, при толщине слоя $0,03$ и $0,002 \text{ мм}$ на спектрографе UR-10. Волновые числа абсорбционных максимумов уточнялись по спектру полистирола. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Как уже отмечалось в [1], в области волновых чисел $3100 - 2800 \text{ см}^{-1}$ для определения различия между спектрами 1- и 3-алкилзамещенных циклогексенов можно использовать частоты $3063, 3021$ и $3047, 2997 \text{ см}^{-1}$. Две первые частоты характерны для 3-алкилциклогексенов, вторые — для 1-алкилциклогексенов. Согласно Х. Шиманскому [2], волновые числа валентных колебаний группы $=CH$ отвечают области $3040 - 3010 \text{ см}^{-1}$

Таблица 2

Абсорбционные максимумы циклогексенов

Углеводород	Волновые числа, отвечающие абсорбционным максимумам, см ⁻¹																													
1-Пентилциклогексен-1	541	724	743	754	758	800	828	843	858	894	912	918	934	968	1022	1045	1070	1103												
	1137	1157	1175	1242	1269	1302	1308	1313	1337	1343	1379	1441	1450	1464	1672	2664	2733	2838	2858	2875	2925	2956	2995	3050						
1-Гексилциклогексен-1	538	725	746	762	800	831	848	858	884	890	918	936	965	988	996	1021	1048	1072												
	1105	1137	1157	1181	1241	1270	1311	1344	1381	1443	1452	1465	1673	2669	2838	2859	2874	2891	2928	2956	2995	3044								
1-Гептилциклогексен-1	540	723	760	800	832	852	899	918	936	966	998	1024	1048	1075	1107	1118	1137	1155												
	1180	1235	1243	1295	1310	1341	1345	1380	1443	1450	1467	1674	2664	2837	2858	2874	2923	2954	2997	3046										
1-Октилциклогексен-1	538	609	644	721	750	754	766	771	797	829	860	917	1051	1077	1106	1137	1158	1179												
	1243	1271	1311	1334	1380	1442	1450	1458	1466	1470	1672	2667	2838	2856	2873	2927	2957	3000	3047											
1-Нонилциклогексен-1	448	463	645	721	750	759	798	831	858	917	963	1024	1051	1077	1107	1137	1155	1179												
	1241	1269	1309	1338	1344	1379	1442	1450	1465	1673	1738	2670	2836	2856	2873	2925	2956	2998	3047											
1-Аллилциклогексен-1	438	448	512	550	583	677	691	706	760	799	818	829	857	882	913	947	972	994	1045											
	1077	1102	1138	1175	1215	1243	1268	1282	1312	1344	1374	1414	1434	1441	1451	1460	1642	1674	1737	1751	1828	2659	2678	2837	2860	2882	2894	2929		
1-Изоамилциклогексен-1	461	533	551	610	675	697	721	746	761	801	826	840	863	905	920	940	963	1048	1070											
	1110	1121	1141	1160	1172	1210	1246	1273	1314	1343	1347	1362	1391	1445	1456	1475	1676	1698	1720	1736	2664	2721	2841	2862	2874	2939	2959	3000	3049	
3-Пентилциклогексен-1	460	538	595	675	697	720	764	797	840	859	885	905	910	923	958	1059	1120	1142												
	1251	1302	1321	1344	1379	1436	1449	1458	1464	1470	1654	1689	2664	2849	2857	2928	2959	3021	3063											
3-Гексилциклогексен-1	460	538	595	663	674	697	721	781	807	862	894	901	955	971	982	1048	1058	1122	1142											
	1181	1254	1268	1306	1321	1342	1352	1370	1378	1395	1437	1448	1457	1468	1659	1691	1735	2661	2731	2837	2854	2864	2925	2956	3021	3063				
3-Гептилциклогексен-1	541	595	665	676	696	721	768	798	862	876	907	928	957	967	1049	1059	1086	1112												
	1122	1142	1182	1250	1260	1292	1304	1311	1321	1342	1354	1379	1396	1439	1451	1457	1468	1660	1693	2662	2732	2856	2925	2956	3023	3063				
3-Октилциклогексен-1	538	591	642	673	695	720	778	863	890	900	912	925	953	1025	1058	1085	1123	1142												
	1179	1258	1320	1344	1372	1380	1439	1450	1459	1468	1658	1745	2661	2730	2839	2857	2873	2925	2953	3023	3064									
3-Нонилциклогексен-1	538	594	661	672	691	718	802	863	917	956	1061	1124	1141	1181	1270	1348	1382													
	1438	1454	1459	1469	1655	2655	2857	2927	2957	3021	3061																			
3-Бензилциклогексен-1	458	503	524	589	618	664	670	696	720	743	763	793	810	850	863	914	930	941	952											
	1005	1029	1042	1062	1080	1089	1133	1181	1213	1228	1250	1273	1322	1350	1399	1438	1451	1458	1500	1589	1609	1657	1692	1727	1804	1877	1949	2048	2059	2841
3-Фенилциклогексен-1	457	507	526	596	675	703	725	741	757	791	845	880	894	910	923	933	983	993	1003											
	1029	1040	1062	1074	1112	1134	1146	1154	1179	1189	1220	1248	1263	1273	1300	1323	1337	1434	1454	1495	1584	1602	1650	1706	1746	1819	1879	1941	2663	
3-Аллилциклогексен-1	454	458	532	549	619	635	666	687	699	724	787	798	853	863	913	940	964	994	1032											
	1049	1060	1088	1111	1124	1144	1173	1214	1221	1230	1248	1271	1297	1318	1320	1347	1399	1418	1442	1451	1644	1689	1736	1831	2658	2838	2859	2926	2982	
3-Циклогексилциклогексен-1	458	486	531	541	561	602	676	700	721	738	752	772	793	811	847	864	872	890	901											
	933	954	994	1049	1106	1140	1150	1176	1190	1220	1238	1256	1267	1298	1318	1349	1357	1375	1457	1640	1697	1744	2663	2668	2673	2799	2839	2856	2933	3022

как в случае олефинов типа $CRR = CHR$, $цис-CHR = CHR$, так и $транс-CHR = CHR$. Этой области принадлежит валентное колебание 3021 см^{-1} 3-алкилциклогексенов. По всей вероятности, сюда же относится и частота 2997 см^{-1} , характерная для 1-алкилциклогексенов. По сравнению с абсорбцией при частоте 3021 см^{-1} абсорбция при частотах 3063, 3047 и 2997 слаба. И. Шабтай и др. [3] отмечают отсутствие максимума 3020 см^{-1} у 3-этил- и 3-изоопропилциклогексенов. Согласно нашим данным [1], этот максимум наблюдается при частотах 3018—3020 см^{-1} .

Ярко выраженные максимумы 2939, 2856 отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы $-CH_2-$, в то время

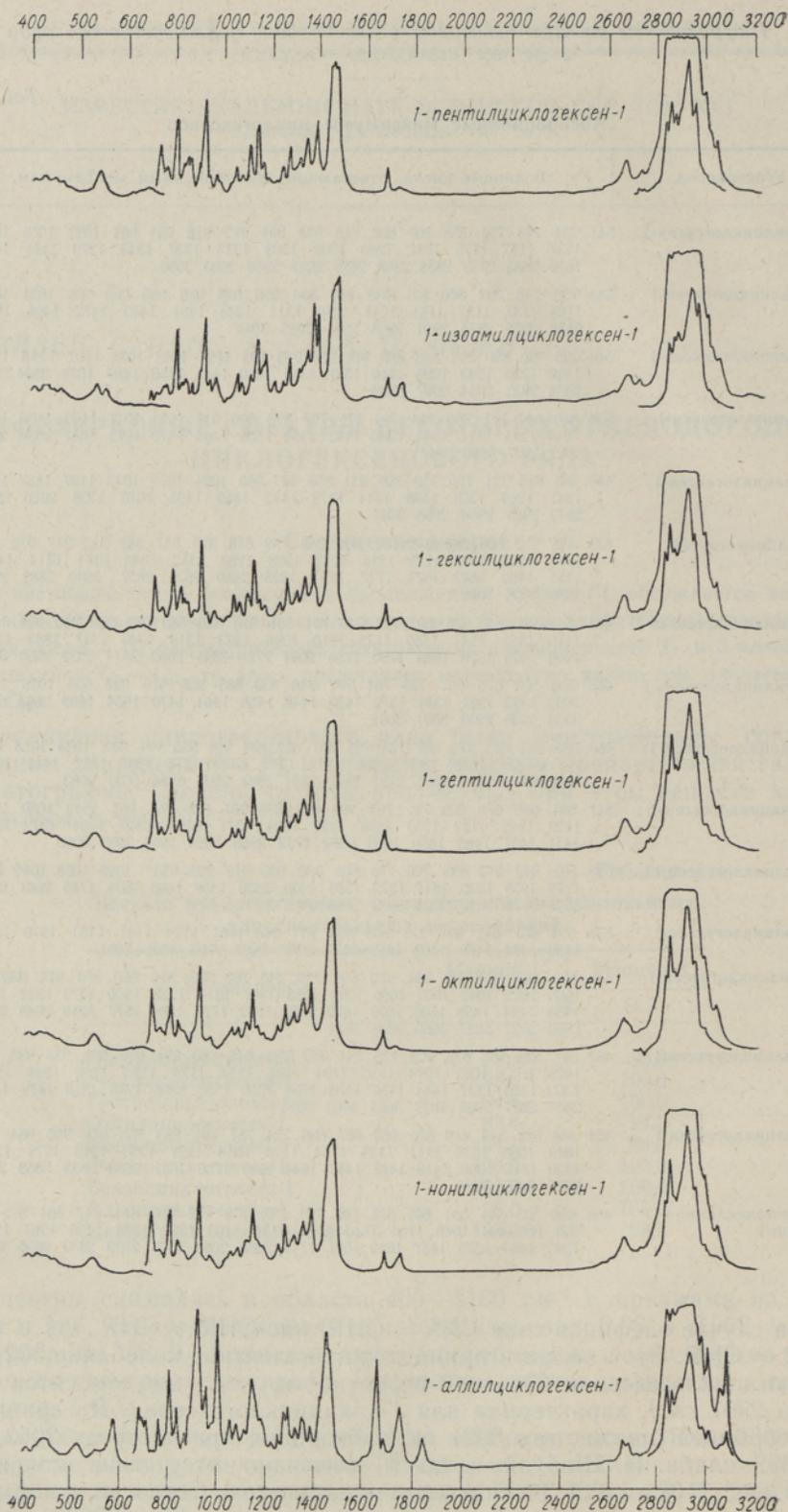


Рис. 1. Инфракрасные спектры 1-замещенных циклогексенов-1.

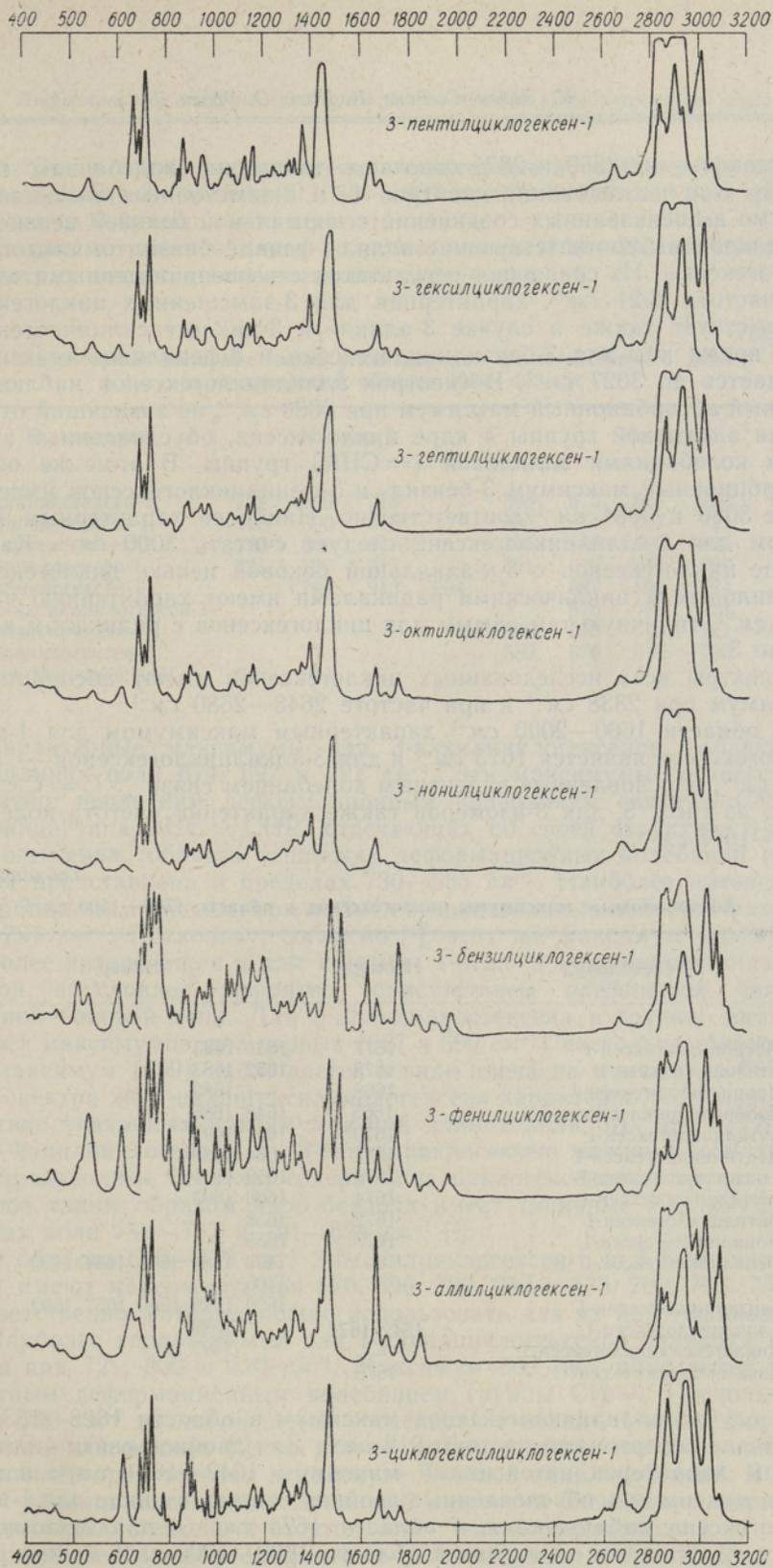


Рис. 2. Инфракрасные спектры 3-замещенных циклогексенов-1.

как максимумы 2859 и 2871 отвечают таким же колебаниям группы $-\text{CH}_3$. Для исследования спектров 1- и 3-замещенных циклогексенов, помимо вышеназванных соединений с нормальной боковой цепью, были синтезированы соответствующие аллил-, фенил-, бензил- и циклогексилциклогексены. Из сравнения результатов с вышеприведенными следует, что частота 3021 см^{-1} , характерная для 3-замещенных циклогексенов, присутствует также в случае 3-аллил- и 3-циклогексилциклогексенов, в то время как для 3-бензилциклогексена и 3-фенилциклогексена она смещается до 3027 см^{-1} . В спектрах аллилциклогексенов наблюдается сильный абсорбционный максимум при 3080 см^{-1} , не зависящий от положения аллиловой группы в ядре циклогексена, обусловленный валентными колебаниями аллиловой ($=\text{CHR}$) группы. В этой же области абсорбционный максимум 3-бензил- и 3-фенилциклогексенов имеет значение 3086 и 3084 см^{-1} соответственно. Наиболее характерным максимумом для 1-аллилциклогексена следует считать 3000 см^{-1} . Как и в случае циклогексенов с 3-*n*-алкильной боковой цепью, циклогексены с 3-аллиловым и циклическими радикалами имеют характерную частоту 3063 см^{-1} , типичную тем самым для циклогексенов с радикалом в положении 3.

Спектры всех исследованных циклогексенов имеют абсорбционный максимум при 2838 см^{-1} и при частоте 2648 — 2680 см^{-1} .

В области 1600 — 2000 см^{-1} характерным максимумом для 1-алкилциклогексенов является 1673 см^{-1} и для 3-алкилциклогексенов — 1651 — 1660 см^{-1} , обусловленные валентным колебанием связи $> \text{C} = \text{C} <$. Как видно из табл. 3, для 3-изомеров также характерна частота колебания 1683 — 1697 см^{-1} .

Таблица 3

Абсорбционные максимумы циклогексенов в области 1700 — 1500 см^{-1}

Углеводород	Изомер-1	Изомер-3			
Метилциклогексен-1	1677	1651	1683		
Этилциклогексен-1	1673	1652	1683		
Пропилциклогексен-1	1668	—	1682		
Изопропилциклогексен-1	1665	1648	1686		
Бутилциклогексен-1	1670	1651	1693		
Пентилциклогексен-1	1672	1654	1689		
Гексилциклогексен-1	1673	1659	1691		
Гептилциклогексен-1	1674	1660	1693		
Октилциклогексен-1	1672	1658			
Нонилциклогексен-1	1673	1655	—		
Фенилциклогексен-1	—	1495	1584	1640	1644 1650
		1706			
Бензилциклогексен-1	—	1500	1589	1609	1657 1692
Аллилциклогексен-1	1642 1674	—	1639		
Циклогексилциклогексен-1	—	—	1697		
Изоамилциклогексен-1	1676				

В случае аллилциклогексенов максимум в области 1828 — 1831 см^{-1} обусловлен обертонами частоты 912 см^{-1} . Для двойной связи аллиловой группы характерен интенсивный максимум 1642 — 1644 см^{-1} ; в то же время максимумы, обусловленные двойной связью, в цикле для 1-аллилциклогексена наблюдаются в области 1674 см^{-1} и для 3-изомера — 1689 см^{-1} . На этом основании в области 1600 — 1700 см^{-1} можно различать типы двойной связи.

Труднее интерпретировать максимумы ароматических циклогексенов. Максимумы 1500 , 1584 — 1589 , 1602 — 1609 обусловлены ароматическим

ядром. Здесь также представлены характерные абсорбционные области для замещения 3-положения 1650—1657 и 1692—1706 см^{-1} (см. спектры 3-бензил- и 3-фенилциклогексенов).

Из рассмотрения области волновых чисел 1000—400 см^{-1} (табл. 4) в спектрах циклогексенов вытекает следующее.

Таблица 4

Характерные волновые числа углеводородов циклогексенового ряда в спектральной области 1000—400 см^{-1}

Углеводород	Изомер-1			Изомер-3					
Пентилциклогексен-1	724	800	918	595	675	697	720		
Гексилциклогексен-1	725	800	918	595	674	697	721		
Гептилциклогексен-1	723	800	918	595	676	696	721		
Октилциклогексен-1	721	797	917	591	673	695	720		
Аллилциклогексен-1		799	913	994	687	699	724		
Циклогексилциклогексен-1					676	700	721		
Фенилциклогексен-1				596	675	703	721	741	
Бензилциклогексен-1				589	670	696	720	743	757
Изоамилциклогексен-1	721	801							

Характерные максимумы для 3-алкилциклогексенов наблюдаются при длинах волн 674, 697 и 721 см^{-1} . Эти максимумы соответствуют, вероятно, неплоским деформационным колебаниям связи $=\text{CH}$. Для олефинов типа $\text{RHC}=\text{CHR}$, отвечающих по своей структуре 3-алкилциклогексенам, область неплоских деформационных колебаний группы $=\text{CH}$ представлена в пределах 730—665 см^{-1} . Наиболее интенсивным абсорбционным максимумом из трех вышеназванных является максимум при 721 см^{-1} . Поскольку, согласно [1], этот же максимум оказывается наиболее интенсивным и для 1-метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексенов, то он обусловлен, вероятно, присутствием олефиновой связи и длинной боковой цепи. Для 3-аллилциклогексена в группе, состоящей из трех максимумов, два первых (687 и 699 см^{-1}) настолько сближаются, что максимум (699) наблюдается в виде плеча на максимуме 687 см^{-1} . Для спектра же 3-циклогексилциклогексена характерно раздельное присутствие указанных максимумов при длинах волн 670, 696 и 720 см^{-1} .

3-Фенилциклогексен и 3-бензилциклогексен можно рассматривать как производные бензола, содержащие циклогексеновую группу. Замещенное таким образом ядро бензола имеет типичные максимумы при длинах волн 747—737 и 701—694 см^{-1} [2].

В области 600—810 см^{-1} 3-бензилциклогексен-1 и 3-фенилциклогексен-1 имеют максимумы при 670, 696, 720, 743 и 675, 703, 725, 757 см^{-1} соответственно, которые можно использовать для их идентификации.

Наиболее характерными для 1-алкилциклогексенов являются максимумы при 721, 800 и 920 см^{-1} . Максимум 800 см^{-1} обусловлен неплоскостным деформационным колебанием группы $\text{CH}=\text{}$. Поскольку частота 720 см^{-1} не наблюдается в спектрах 1-метил-, 1-этил-, 1-пропил-, 1-бутилциклогексенов [1], то можно предположить, что этот максимум обусловлен присутствием в молекуле длинной алкильной цепи. В спектрах 1-алкилциклогексенов названный максимум очень мало выражен у 1-изоамилциклогексена и отсутствует у 1-аллилциклогексена.

Все исследованные олефиновые углеводороды имеют максимумы в области 540—550 см^{-1} .

Области 1000—400 см^{-1} , обладая рядом хорошо выраженных максимумов, позволяют лучше всего идентифицировать соединения цикло-

гексенового ряда. В этой же области с помощью вышеназванных максимумов можно различать изомеры 1- и 3-циклогексеновых соединений.

Спектры циклогексенов с одним заместителем в кольце, как показывают наши исследования, значительно отличаются от спектров циклогексенов с двумя и тремя заместителями.

Авторы благодарят заведующего сектором физики Института кибернетики АН ЭССР Э. Липпмаа за предоставление прибора UR-10 и сотрудника Института химии И. Пыдер за синтез 3-замещенных циклогексенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Эйзен, С. Ранг, В. Каск, О. Эйзен, Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 16, № 2, 101—107 (1967).
2. Szymanski H. A., Interpreted Infrared Spectra, Vol. I, Plenum Press, New York, 1964.
3. Shabtai I., Pinchas S., Herling J., Greener C., Gil-Av E., J. Inst. Petr., 48, 13—17 (1962).

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
12/X 1966

J. EISEN, S. RANG, V. KASK, O. EISEN

TSÜKLOOLEFIINSETE SÜSIVESINIKE SPEKTRAALANALÜOSIST INFRAPUNASES PIIRKONNAS. II

Määrati ja osalt interpreteeriti 1-pentüül-, 1-heksüül-, 1-heptüül-, 1-oktüül-, 1-nonüül-, 1-fenüül-, 1-bensüül-, 1-allüül-, 1-tsükloheksüül-, 3-pentüül-, 3-heksüül-, 3-heptüül-, 3-oktüül-, 3-nonüül-, 3-fenüül-, 3-bensüül-, 3-allüül-, 3-tsükloheksüültsüklohekseen-1 infrapunased spektrid piirkonnas 3100—400 cm^{-1} .

J. EISEN, S. RANG, V. KASK, O. EISEN

BEITRAG ZUR ULTRAROTSPEKTROSKOPIE ZYKLOLEFINISCHER KOHLENWASSERSTOFFE. II

Es wurden synthetisiert: 1-Pentyl-, 1-Hexyl-, 1-Heptyl-, 1-Octyl-, 1-Nonyl-, 1-Phenyl-, 1-Benzyl-, 1-Allyl-, 1-Zyklohexyl-, 3-Pentyl-, 3-Hexyl-, 3-Heptyl-, 3-Octyl-, 3-Nonyl-, 3-Phenyl-, 3-Benzyl-, 3-Allyl-, 3-Zyklohexyl-zyklohexen-1.

Die Spektren der genannten Kohlenwasserstoffe wurden ausgewertet und ihre chemische Konstitutionsaufklärung wurde teilweise durchgeführt.

И. КЛЕСМЕНТ

АНАЛИЗ КЕТОНОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В природных соединениях и продуктах синтеза присутствуют кислородные соединения, в которых кислород играет различную роль. Функция кислорода обуславливает химические свойства соединения, превращает его в спирт, кетон, эфир или другое. Углеродный радикал кислородного соединения оказывает на его химические свойства меньше влияния, от него зависят физические показатели.

Сланцевая смола также содержит много кислородных соединений, из которых наиболее изучены фенолы. Последние поддаются исследованию легче других групп. Это объясняется следующими причинами: фенолы легко отделить от других соединений, используя их кислые свойства. Все они содержат ароматический радикал, который связывает шесть атомов углерода.

Значительно труднее анализ кислородных соединений, имеющих нейтральный характер. Отделение групп (кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры) путем химической реакции сложнее и часто не проходит количественно. Если рассматривать только карбонильные соединения, то выясняется, что количество изомеров их в несколько раз превышает количество фенолов с равным числом углеродных атомов. Это обусловлено тем, что карбонильное соединение может иметь как алифатическую цепь, так и нафтеновое кольцо. Возможно также присутствие ненасыщенных связей, что вызывает, как и у нафтеновых структур, появление цис-транс-изомеров.

В сланцевой смоле фенолы и нейтральные кислородные соединения присутствуют в приблизительно равных количествах. Низкомолекулярная часть фенолов сравнительно хорошо изучена, но о составе нейтральных кислородных соединений известно мало. Причина этого заключается в вышеотмеченных аналитических трудностях. До сих пор при анализе нейтральных кислородных соединений ограничивались определением функциональных групп. Установлено, что в них присутствует много карбонильных соединений; химическими методами идентифицировано несколько алифатических и циклических кетонов [1].

В последние годы методы анализа органических соединений дополнились хроматографическими методами, разработан комплексный хроматографический метод для анализа фенолов [2]. Цель настоящего исследования состояла в разработке аналогичного метода для анализа кетонов. Метод был проверен при анализе одной фракции, выделенной из продуктов полукоксования сланца и состоящей в основном из кетонов.

Характеристика исследованной фракции

Низкомолекулярные кислородные соединения — кетоны и спирты хорошо растворяются в воде, но при содержании 4—8 атомов углерода их растворимость значительно понижается. Подсмольная вода, полу-

чаемая при полукоксовании сланца, растворяет карбонильные соединения смолы, в основном ацетон и метилэтилкетон. Содержание высших кетонов в концентрате, выделенном из воды, не превышает 20%. В настоящей работе исходным веществом служила одна фракция последних. Общая характеристика концентрата кетонов представлена в работе [3]. Фракция была выделена путем ректификации в колонке эффективностью 50 теоретических тарелок. Ее показатели были следующие:

удельный вес d_4^{20}	0,9067
показатель преломления n_D^{20}	1,4616
температура кипения, °С при 50 мм рт. ст.	94—95
выход на исходное вещество, вес. %	2,0

Фракция имела запах азотистых соединений, который у соседних фракций был меньше или отсутствовал. Судя по температуре кипения, в фракции могут присутствовать соединения, приведенные в табл. 1. Среди них имеются также спирты; возможность их присутствия выяснилась в ходе работы. Количество исходного вещества было 5 г. Так как для анализа использовали микрометоды, этого количества оказалось достаточно.

Таблица 1

Показатели некоторых кислородных и азотистых соединений [4]

Вещество	Температура кипения, °С	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
Октанон-2	173,5	0,818	1,4161
Октанон-3	168	0,850	
2-Метилциклогексанон	156	0,9248	1,4505
3-Метилциклогексанон	169	0,915	1,4456
4-Метилциклогексанон	168—9	0,9136	1,4432
<i>n</i> -Гептанол-1	176	0,8219	1,4241
<i>n</i> -Гептанол-2	160,4	0,8187	1,4213
<i>n</i> -Гептанол-3	163—6	0,8282	1,4279
Циклогексанол	161,5	0,9449	1,4656
2-Метилциклогексанол	165	0,937	1,4640
2,4-Диметилпиридин	157,1	0,9493	
3,4-Диметилпиридин	163,5—4,5		
3-Этилпиридин	165,3	0,945	
4-Этилпиридин	166	0,936	
<i>n</i> -Октиламин-1	179,6	0,777	
<i>n</i> -Октиламин-2	164—6	0,7721	

Схема анализа

Использовалась комбинация нескольких хроматографических методов: газо-жидкостной, тонкослойной и реакционной. Поскольку концентрат карбонильных соединений содержит соединения из других групп, оказалось необходимым определить их химическими реакциями и идентифицировать с помощью дифференциальных хроматограмм. Общий ход анализа представлен на схеме. Каждую операцию проводили предварительно с эталонами, потом с фракцией. Много внимания в этой работе уделялось тонкослойной хроматографии.

Газохроматографический анализ кетонов

Кетоны являются относительно высокополярными соединениями, для хроматографии которых требуются инертные носители. В качестве неподвижной фазы использовали карбовакс, носителя — стеклянные шарики [5] и хромосорб, обработанный гексаметилдисилазаном [6]. Анализы проводили на газовых хроматографах УХ-1 и «Пай» (с радиоактивным детектором). Характеристика использованных колонок приведена в табл. 2. Основную работу проводили на аппарате «Пай», второй хро-

Таблица 2

Характеристика газохроматографических колонок и условий разделения

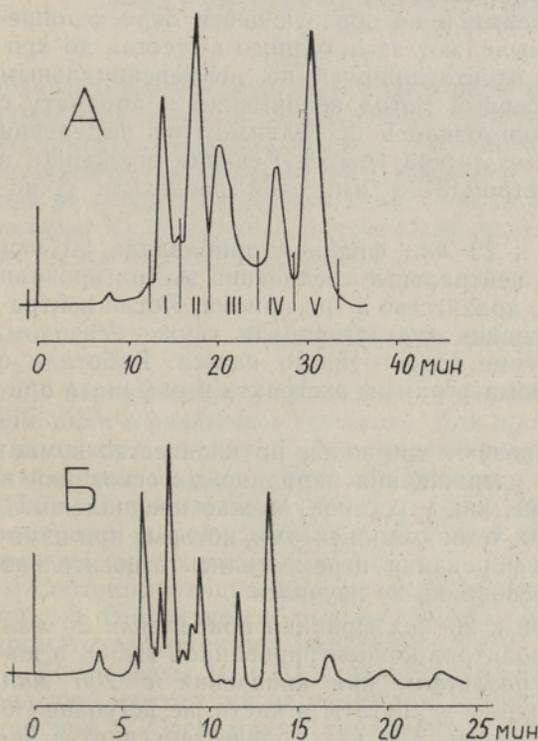
№ колонки	Неподвижная фаза		Длина колонки, м	Температура, °С	Носитель
	название	% от носителя			
1	Полиэтиленгликоль 4000	15	1,2	100	Целлит 545; 0,12—0,16 мм
2	Апиезон D	15	3	125	Хромосорб W; 0,25—0,35 мм
3	Твин 80	20	6	100, 180	Диатомит ТЗК; 0,2—0,3 мм
4	Ацетонилацетон	20	6	20	То же
5	Полиэтиленгликоль 4000	20	6	200	Силоцелль 22

тограф служил для препаративного разделения и реакционной хроматографии. При аналитической работе целесообразно использовать не менее двух колонок с различными фазами. В этой работе таковыми были полиэтиленгликоль и апиезон (колонки № 1 и 2).

При анализе близкокипящих соединений в полигликолевой колонке хорошо разделяются соединения, принадлежащие к одной группе, но разные группы перекрываются. В неполярной апиезоновой колонке соединения хорошо разделяются на группы, однако внутри группы разделение нечеткое. Хроматограммы исходной фракции в двух полярных колонках изображены на рис. 1. Хроматограммы сходные, имеют пять основных пиков, толщина некоторых указывает на присутствие в них нескольких компонентов. Хромато-

Рис. 1. Хроматограммы фракции кетонов:

А — в колонке № 3 (СЖФ — твин 80) при 180°; I—V — компоненты, конденсированные для дальнейшего исследования; Б — в колонке № 5 (СЖФ — полиэтиленгликоль).



графирование при 200° позволяет выделить после основных соединений еще три компонента, которые при анализе в других условиях были незаметны. Эти соединения, по-видимому, являются азотистыми основаниями, которые при низких температурах вследствие их высокой полярности адсорбируются на носителе неподвижной фазы. Это подтвердили опыты с пиридином и α -пиколином, которые образовали нормальные пики только в колонке № 1 (полиэтиленгликоль/целлит). Хроматограмма исследуемой фракции, полученная в последней колонке (рис. 5, А), непохожа на результаты, приведенные на рис. 1.

Несмотря на низкую температуру разделения (100°) и короткую колонку, количество пиков увеличилось. При дальнейшем понижении температуры хроматографирования (до 75°) часть пиков на хроматограмме переместилась, что указывает на присутствие в смеси компонентов из разных групп, времена удерживания которых при изменении температуры хроматографирования изменяются различно.

Выделение спиртов и азотистых оснований из смеси кетонов

Запах и физико-химические показатели фракции свидетельствовали о том, что она содержала азотистые основания. Проведенное параллельно с этой работой исследование других фракций показало присутствие алифатических спиртов [3], наличие которых в этой фракции также достоверно. Углеводородов фракция не содержала, это было установлено при гидрировании микрореакторным газохроматографическим способом.

При определении групповой принадлежности компонентов, анализируемых газохроматографически, используют два способа: а) элюаты обрабатывают разными реактивами и по образующейся окраске определяют группы [7], б) группы выделяют из исходного вещества до хроматографирования, соединения идентифицируют по дифференциальным хроматограммам [8]. Так как первый метод неприменим к аппарату с ионизационным детектором, пользовались последним. При выделении соединений использовали данные литературы [9]. Реакции проводили в пробирках с внутренним диаметром 3—5 мм, слой разделяли с помощью капиллярных пипеток.

Для выделения оснований к 20 мкл фракции прибавляли 50 мкл 20%-ной H_2SO_4 , взбалтывали и нейтральные соединения экстрагировали 150 мкл бензола, прибавляя это количество в три приема. После нейтрализации кислотного слоя основания экстрагировали также бензолом. Растворитель испаряли в вакууме водоструйного насоса. Работали с колонкой № 1 (см. табл. 2). Хроматограммы экстракта и рафината приведены на рис. 2.

Пиридиновые основания образуют три пика, но количество компонентов в них больше. Времена удерживания пиридиновых оснований в применяемых условиях такие же, как у кетонов. Можно предположить, что азотистые соединения и были теми компонентами, которые при изменении температуры хроматографирования переместились относительно кетонов. Состав пиридиновых оснований не изучался.

Для ацетилирования спиртов к 20 мкл фракции прибавляли 20 мкл ацетангидрида, несколько микролитров концентрированной H_2SO_4 и кипятили. Избыток ангидрида разлагали при кипячении с 200 мкл 10%-ной $NaOH$. Продукты реакции — ацетаты и часть, не вступавшую в реакцию, экстрагировали бензолом. Так как количество спиртов не-

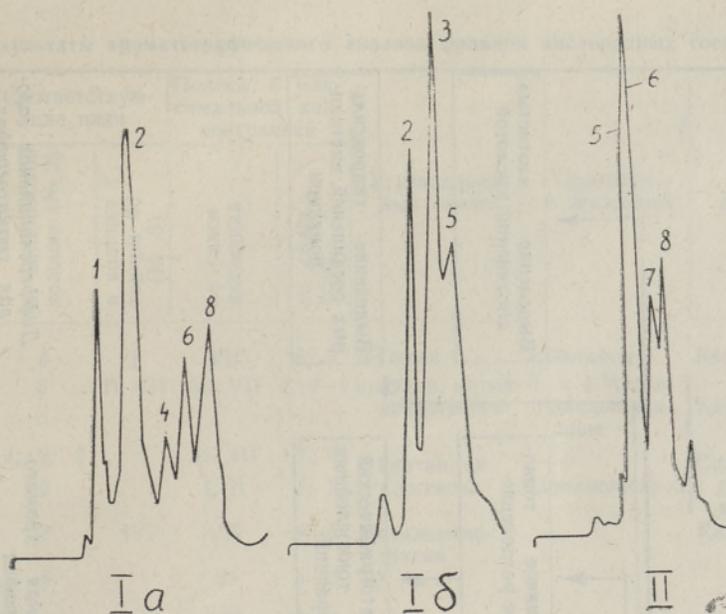


Рис. 2. Определение групповой принадлежности компонентов путем их селективного выделения:

I а — хроматограмма фракции после выделения азотистых оснований;
 I б — хроматограмма выделенных оснований. Исходную фракцию см. на рис. 5. Хроматографирование проводилось в полигликолевой колонке (№ 1).
 II — хроматограмма фракции кислородных соединений после выделения спиртов. Исходную фракцию см. на рис. 6. Хроматографирование проводилось в апиезоновой колонке (№ 2). В результате ацетилирования выделены компоненты 1—3.

значительное и в полиэтиленгликолевой колонке они покрываются кетонами, для анализа использовали неполярную апиезоновую колонку. Результаты показаны на рис. 2. Из него видно, что в результате ацетилирования исчезла первая, маленькая группа соединений, содержащая не менее пяти компонентов. Спирты, как высокополярные вещества, выходят из неполярной апиезоновой колонки раньше других, это известно также из литературы [10].

Идентификация пиков эталонами

В первую очередь оказалось необходимым установить соответствующие пики в различных колонках. Для проведения этого 15 мкл фракции разделили в колонке № 3 и конденсировали отдельно компоненты I—V, отмеченные на рис. 1. Эти компоненты анализировали на хроматографе «Пай». Основные пики исходной фракции на хроматограммах отмечены номерами: в полигликолевой 1—10, в апиезоновой — 1—8 (хроматограммы см. на рис. 5, А — 8, А).

Соответствующие пики по данным анализа конденсатов показаны в табл. 3. В этой же таблице приведены результаты, полученные другими хроматографическими методами.

Компоненты II и III в полигликолевой колонке совпадают, образуя большой, состоящий не менее чем из четырех индивидуальных соединений пик 5. Очередность компонентов в полигликолевой колонке такая же. При анализе конденсатов не появились компоненты 3; 4; 5 и 9. Диф-

■ **Схема анализа фракции кетонов**

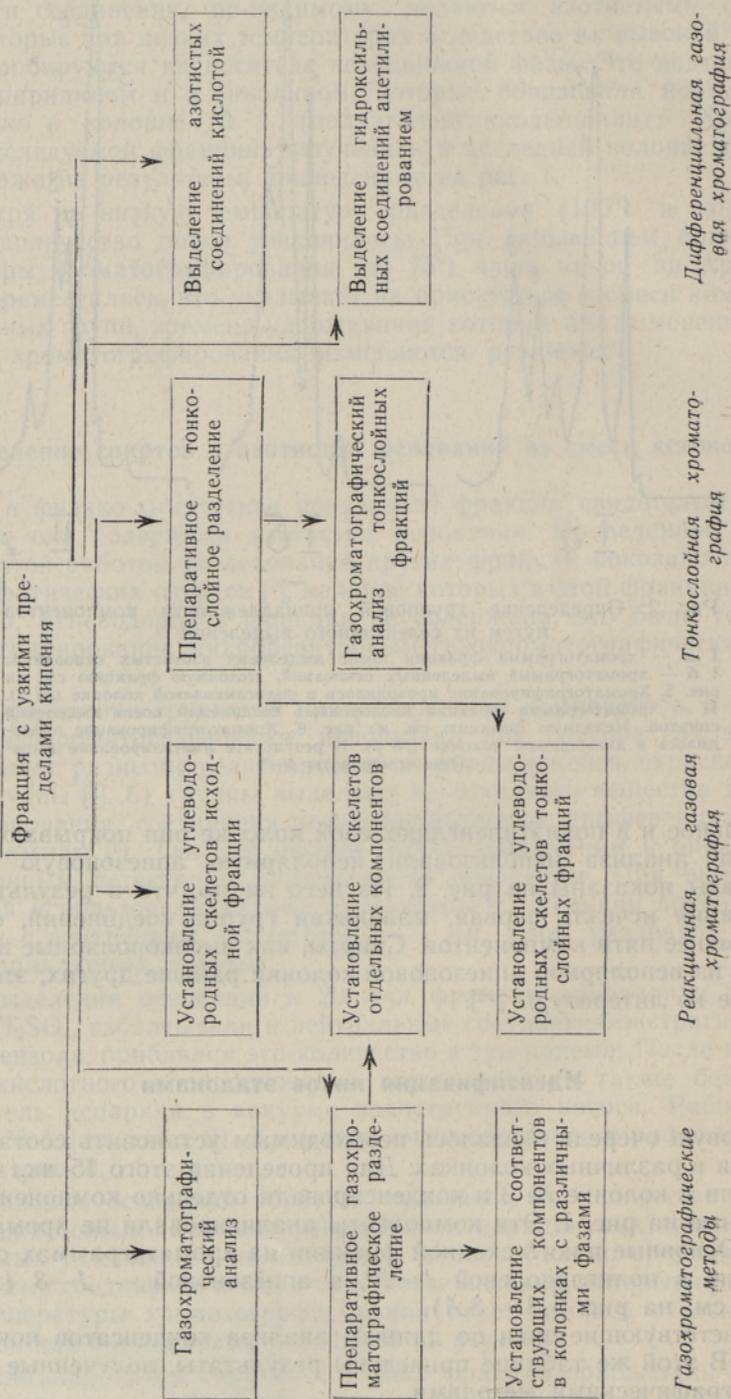


Таблица 3

Результаты хроматографического анализа фракции кислородных соединений

№ компонента в подглицероловой колонке (№ 1)	Соответствующие пики		Полоса с максимальной концентрацией		Углеводородный скелет	Сравнение с эталонами	Группа соединения
	в апиэзоновой колонке (№ 2)	в колонке с твином 80 (№ 3)	на окиси алюминия	на силикагеле			
1	6	I	VII	6; 7	<i>n</i> -Октан	<i>n</i> -Октанол-2	Кетон
2	5	II, III	VI, VII	2; 4—7	<i>n</i> -Октан, метилциклогексан	3- и 4-Метилциклогексаноны	
3	1; 2; 3		II, III	2; 8	<i>n</i> -Гептан, циклогексан	Циклогексанол	Спирты, азотистые соединения
4			I, II	1; 2			
5	2						Кетон
6	7	IV	VII	3—5	Метилциклогексан		
7	8		VI	3—5	То же		„
8	7; 8	V	VII	3—5	„		„
9			V, VI	2; 3	„	„	
10	4		I	1	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Гептанол-1	Спирт

ференциальный анализ групповой принадлежности компонентов показал, что пики 3 и 5 содержат пиридиновые основания, которые в колонке № 3 сильно адсорбировались и, следовательно, в конденсаты не попали.

В апиэзоновой колонке конденсаты I и II почти совпадают, но очередность выхода их изменяется.

Идентификация пиков по эталонам — основной способ идентификации компонентов при хроматографическом анализе, но в данном случае вследствие недостатка эталонов его применение ограничено. Каждый эталон хроматографировали в обеих колонках. Таким путем удалось идентифицировать только четыре компонента, которые также приведены в табл. 3.

Исследование углеводородных скелетов компонентов

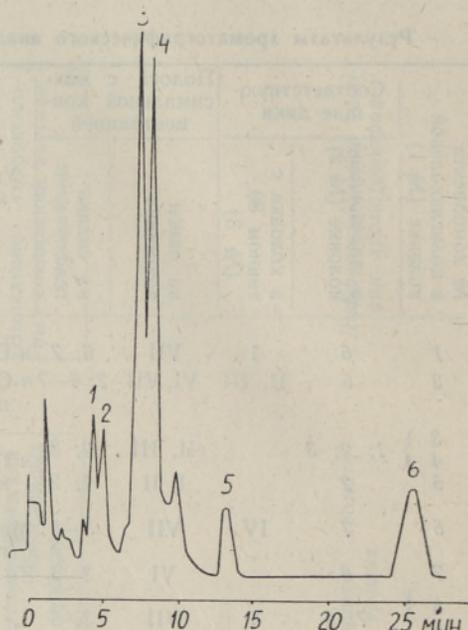
При установлении углеводородных скелетов кислородных соединений использовали ранее разработанный метод (см. [11]). Использовали 2 мл катализатора 5% Pt/силикагель, температуру катализа изменяли в пределах 280—340°.

Вначале гидрировали исходную фракцию при 330°, используя для анализа катализата колонку с ацетонилацетоном. Целью опыта было установить, образуются ли при катализе низкомолекулярные углеводороды C₁—C₅. Выяснилось, что не образуются. Это показывает, что в смеси отсутствуют простые и сложные эфиры, а также соединения с функциональными группами кислорода в конце цепи [12].

В дальнейшем проводили анализ катализата в колонке № 3 при 100°. Полученная хроматограмма показана на рис. 3. При идентификации пиков использовали эталоны и данные литературы [13], по которым относительные времена выхода бензола и *n*-октана равны соответственно 100 и 53,7. Так как в продуктах катализа *n*-октан был одним из основных компонентов, при расчете относительных времен выхода его пик исполь-

Рис. 3. Хроматограмма гидрогенизата кетонов в колонке № 3 (СЖФ + твин 80) при 100°.

Идентифицированные компоненты: 1 — *n*-гептан; 2 — циклогексан; 3 — метилциклогексан; 4 — *n*-октан; 5 — бензол; 6 — толуол.



зовали как эталон. Выяснилось, что относительные времена выхода алифатических углеводов хорошо согласуются с данными литературы, но у бензола это время было 88 и у толуола 175 вместо 220. Такое отличие от литературных данных мы отмечали и раньше. Это показывает, что ключевой компонент необходимо выбирать из того же класса, что и анализируемые соединения. Так как для идентификации всех компонентов не было данных, их (изопарафины) синтезировали дополнительно, исходя из соответствующих олефинов.

При этом использовали вышеописанный реакционный хроматографический метод. Времена выхода составили (*n*-октан — 53,7):

2-метилгептан	41,5
3-метилгептан	45,3
2,6-диметилгептан	59,5

Кроме *n*-октана, катализат содержит много метилциклогексана, в меньшем количестве — циклогексана и *n*-гептана. Образуются также ароматические соединения из соответствующих циклогексанов. Пик метилциклогексана содержит, вероятно, еще один компонент, о чем свидетельствует то обстоятельство, что его не удалось полностью превратить в толуол.

Анализ рис. 3 показывает также, что количество углеводородных структур, содержащихся во фракции, невелико. В дальнейшем, гидрируя соответствующие конденсаты, была установлена структура компонентов I—V (см. рис. 1). Их структурные элементы были следующие:

- I — в основном *n*-октан, немного *n*-гептана
- II — *n*-октан, следы циклогексана
- III — метилциклогексан, немного циклогексана
- IV и V — метилциклогексан.

Результаты гидрирования компонентов также приведены в табл. 3.

Методические вопросы тонкослойной хроматографии кетонов

Данных по тонкослойной хроматографии альдегидов и кетонов в литературе много. В большинстве работ хроматографировали не непосредственно карбонильные соединения, а их 2,4-динитрофенилгидразоны или другие производные. Количество публикаций, освещающих работы

Таблица 4

R_f кетонов в тонком слое
(ПЭ — петролейный эфир, УЭ — уксусноэтиловый эфир)

Кетон	Названия адсорбентов и растворителей					
	Силикагель			Окись алюминия		
	Бензол	Хлороформ	ПЭ + УЭ (19:1)	ПЭ	Бензол + ПЭ (1:1)	ПЭ + хлороформ (3:1)
Бутанон-2	0,36	0,52		0,42		
Пентанон-2	0,39	0,52	0,57	0,43	0,65	0,64
Пентанон-3	0,47	0,54	0,61	0,44	0,71	0,66
3-Метилбутанон-2	0,44	0,62	0,59	0,43	0,71	0,66
Гексанон-2	0,48	0,58	0,54	0,45	0,66	0,72
Гептанон-3	0,53	0,62	0,62	0,45	0,75	0,74
Гептанон-4	0,58	0,63	0,66	0,48	0,73	0,75
2,4-Диметилпентанон-3	0,52	0,62	0,68	0,50	0,72	
Октанон-2	0,49	0,59	0,55	0,46	0,71	0,74
Октанон-3	0,57	0,64	0,66	0,52	0,74	0,75
Нонанон-2	0,49	0,58	0,57	0,48	0,71	0,77
Нонанон-5	0,60	0,68	0,73	0,55	0,75	0,79
Деканон-3	0,64	0,69	0,70	0,55	0,78	0,79
Тридеканон-7	0,67	0,69	0,71	0,53	0,79	0,79
Циклопентанон	0,32	0,44	0,38	0,37	0,55	0,57
Циклогексанон	0,47	0,55		0,42	0,66	0,63
2-Метилциклогексанон	0,57	0,66	0,70	0,55	0,75	0,75
4-Метилциклогексанон	0,44	0,52	0,40	0,43	0,66	0,67
Ацетофенон	0,56	0,62	0,47	0,46	0,66	0,62
4-Фенилбутанон-3	0,56	0,64	0,56	0,49	0,68	0,73
<i>l</i> -Фенилацетофенон	0,46	0,46	0,41	0,53	0,56	0,59
Бензофенон	0,59	0,63	0,52	0,38	0,60	0,58
Флуоренон	0,56	0,62	0,60	0,38	0,55	0,58

этого направления, превышает сто. Значительно меньше данных по непосредственному анализу этих соединений [14, 15]. Это может быть обусловлено летучестью первых гомологов, а также тем обстоятельством, что кетоны часто уже отделены в виде производных. При хроматографировании адсорбентами служили окись алюминия и силикагель, элюентами — относительно малополярные растворители: петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир.

В настоящей работе кетоны после тонкослойного разделения подвергались газохроматографическому анализу, поэтому оказалось целесообразным их разделение в исходном виде. Предварительно были установлены закономерности их адсорбции на основе данных хроматографирования индивидуальных кетонов на тонком слое незакрепленной окиси алюминия и силикагеля. Использовали пластинки 20 × 20 см, толщина слоя составляла 0,5 мм. Для предотвращения улетучивания соединений хроматографирование вели между двумя пластинками. Таким образом удалось хроматографировать даже ацетон. Детектирование проводили парами йода. Результаты этих определений приведены в табл. 4. На их основе можно сделать следующие выводы:

- 1) при удлинении углеводородной цепи кетона R_f увеличивается;
- 2) при передвижении карбонильной группы к середине цепи R_f увеличивается;
- 3) циклические кетоны (гидроароматические) адсорбируются сильнее, чем алифатические с тем же количеством углеродных атомов;

4) R_f ароматических кетонов находится на том же уровне, что и алифатических, при этом с увеличением числа циклов R_f уменьшается.

Из сказанного следует, что степень адсорбции зависит от того, в какой мере углеводородная часть молекулы способна экранировать, препятствовать образованию связи между карбонильной группой и адсорбентом. Повышенную адсорбцию полициклических ароматических соединений может обуславливать повышенная полярность углеводородной части, а также плоская, зафиксированная структура ее, которая неспособна к экранированию карбонильной группы.

В этом случае силикагель оказывает более сильное адсорбирующее действие, чем окись алюминия, другие различия невелики. Хотя кетоны в тонком слое разделились, селективность разделения не очень высока; при тонкослойной хроматографии фенолов «ортоэффект» влияет значительно больше.

Как происходит в тонком слое отделение кетонов от других кислотных и азотистых соединений? Разделение исследовали на обоих адсорбентах, результаты приведены в табл. 5. Выясняется, что пириди-

Таблица 5

 R_f соединений, принадлежащих к разным группам

Соединение	Названия адсорбентов и растворителей	
	Силикагель	Окись алюминия
	Бензол	ПЭ + этилацетат (9 : 1)
Октанон-2	0,50	0,88
Метилциклогексанон	0,47	0,78
<i>n</i> -Гексанол	0,28	0,45
Метилциклогексанол	0,26	0,43
Пиридин	0,18	0,68
2-Метилпиридин	0,20	0,78

новые основания адсорбируются на силикагеле сильно, а спирты и кетоны — слабее. Все группы разделяются. На окиси алюминия очередность передвижения их изменяется; вследствие щелочных свойств адсорбента пиридиновые основания адсорбируются слабее, они передвигаются ближе к кетонам. Полученные данные показывают, что разделение соединений в тонком слое на группы возможно, при этом использование обоих адсорбентов может облегчить идентификацию компонентов.

Тонкослойный анализ фракции кислородных соединений

При препаративном тонкослойном разделении использовали пластинки 24×24 см, толщина слоя адсорбента составляла 2 мм. Растворителями служили: на окиси алюминия — смесь петролейного эфира и этилацетата (19 : 1), на силикагеле — бензол. Для детектирования пластинки короткое время выдерживали в парах йода и рассматривали в ультрафиолетовом свете. На пластинках было видно несколько желтых полос. Адсорбент разделили на 8—9 полос, вещество экстрагировали из них ацетоном. Для уменьшения потерь хроматографирование вели между двумя пластинками, при этом потери составляли 5—10%. Распределение вещества на хроматограмме по полосам (концентрация на слое)

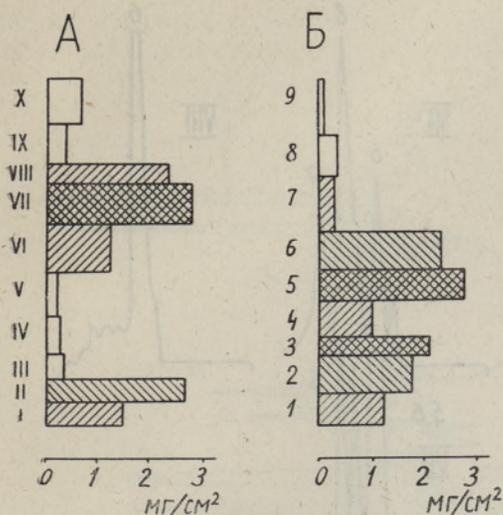


Рис. 4. Распределение кетонов по фракциям и их концентрация в тонком слое при сравнительном тонкослойном разделении.

Адсорбенты: А — окись алюминия и Б — силикагель.

показано на рис. 4. Видно, что материал разделился на две части. Судя по опыту, накопленному в ходе работы с индивидуальными соединениями, сильнее адсорбируемая часть на окиси алюминия должна состоять из спиртов, а на силикагеле — из пиридиновых оснований, что и подтверждается их характерным запахом.

Дополнительные данные дает газохроматографический анализ тонкослойных фракций. На рис. 5 и 6 показаны хроматограммы фракций тонкого слоя окиси алюминия в полигликолевых и апиэзоновых колонках. На хроматограмме первой фракции выделяются два пика, соответствующие циклогексанолу и *n*-гептанолу-1. В апиэзоновой колонке пиков больше, чем в полигликолевой.

Количество компонентов во второй фракции, тоже содержащей спирты, также невелико. Следующая фракция с высоким содержанием вещества (фр. VI) образует в полигликолевой колонке много пиков. Среди них

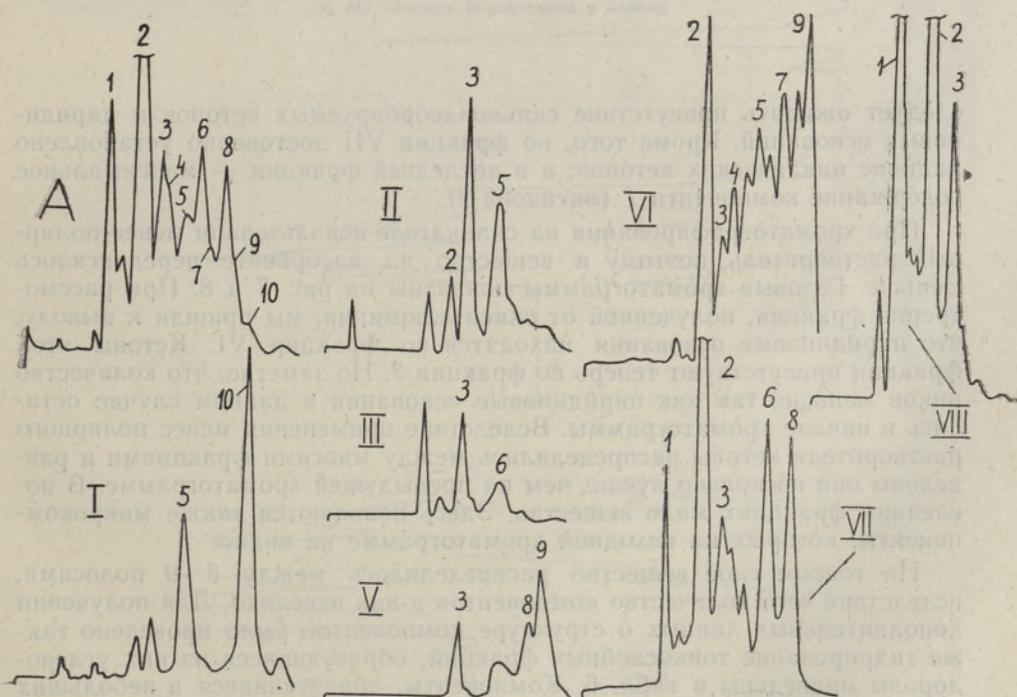


Рис. 5. Хроматограммы фракций, полученных при разделении концентрата кислородных соединений на тонком слое окиси алюминия.

А — исходное вещество; I—VIII — тонкослойные фракции. Хроматографирование проводилось в полигликолевой колонке (№ 1).

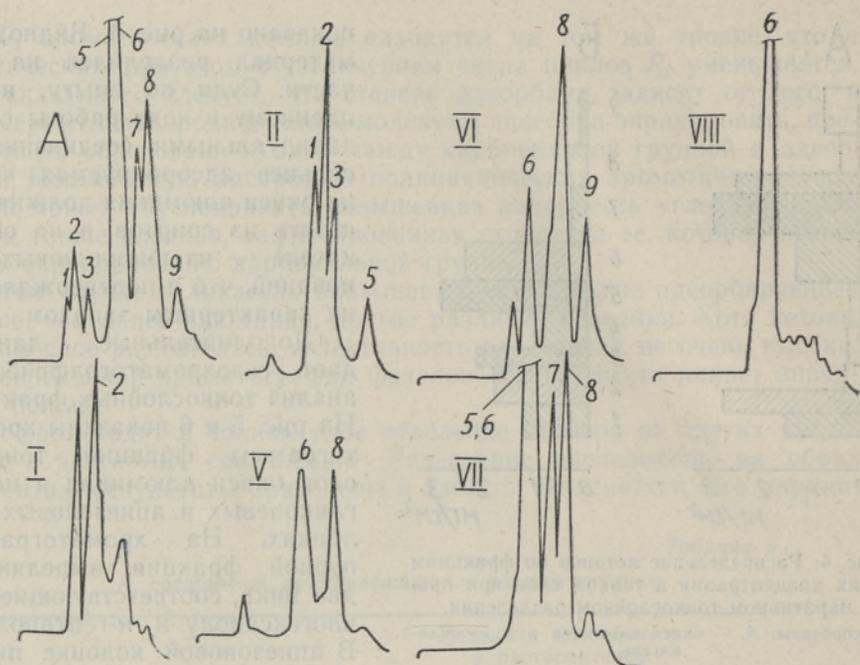


Рис. 6. Хроматограммы тонкослойных фракций, полученных при разделении на окиси алюминия.

A — исходная смесь; I—VII — тонкослойные фракции. Хроматографирование проводилось в аписезоновой колонке (№ 2).

следует ожидать присутствие сильноадсорбируемых кетонов и пиридиновых оснований. Кроме того, во фракции VII достоверно установлено наличие циклических кетонов, а в последней фракции — максимальное содержание компонента 1 (октанона-2).

При хроматографировании на силикагеле использовали менее полярный растворитель, поэтому и вещество на адсорбенте передвигалось меньше. Газовые хроматограммы показаны на рис. 7 и 8. При рассмотрении фракции, полученной от окиси алюминия, мы пришли к выводу, что пиридиновые основания находятся во фракции VI. Кетоны этой фракции присутствуют теперь во фракции 3. Но заметно, что количество пиков меньше, так как пиридиновые основания в данном случае остались в начале хроматограммы. Вследствие применения менее полярного растворителя кетоны распределялись между многими фракциями и разделены они несколько лучше, чем на предыдущей хроматограмме. В последних фракциях мало вещества. Здесь появляются также микрокомпоненты, которых на исходной хроматограмме не видно.

На тонком слое вещество распределилось между 8—9 полосами, вследствие чего количество компонентов в них невелико. Для получения дополнительных данных о структуре компонентов было проведено также гидрирование тонкослойных фракций; образующиеся из них углеводороды приведены в табл. 6. Компоненты, образующиеся в небольших количествах, заключены в скобки. Вследствие различий в условиях хроматографирования фракции с одним и тем же номером не содержат одних и тех же компонентов.

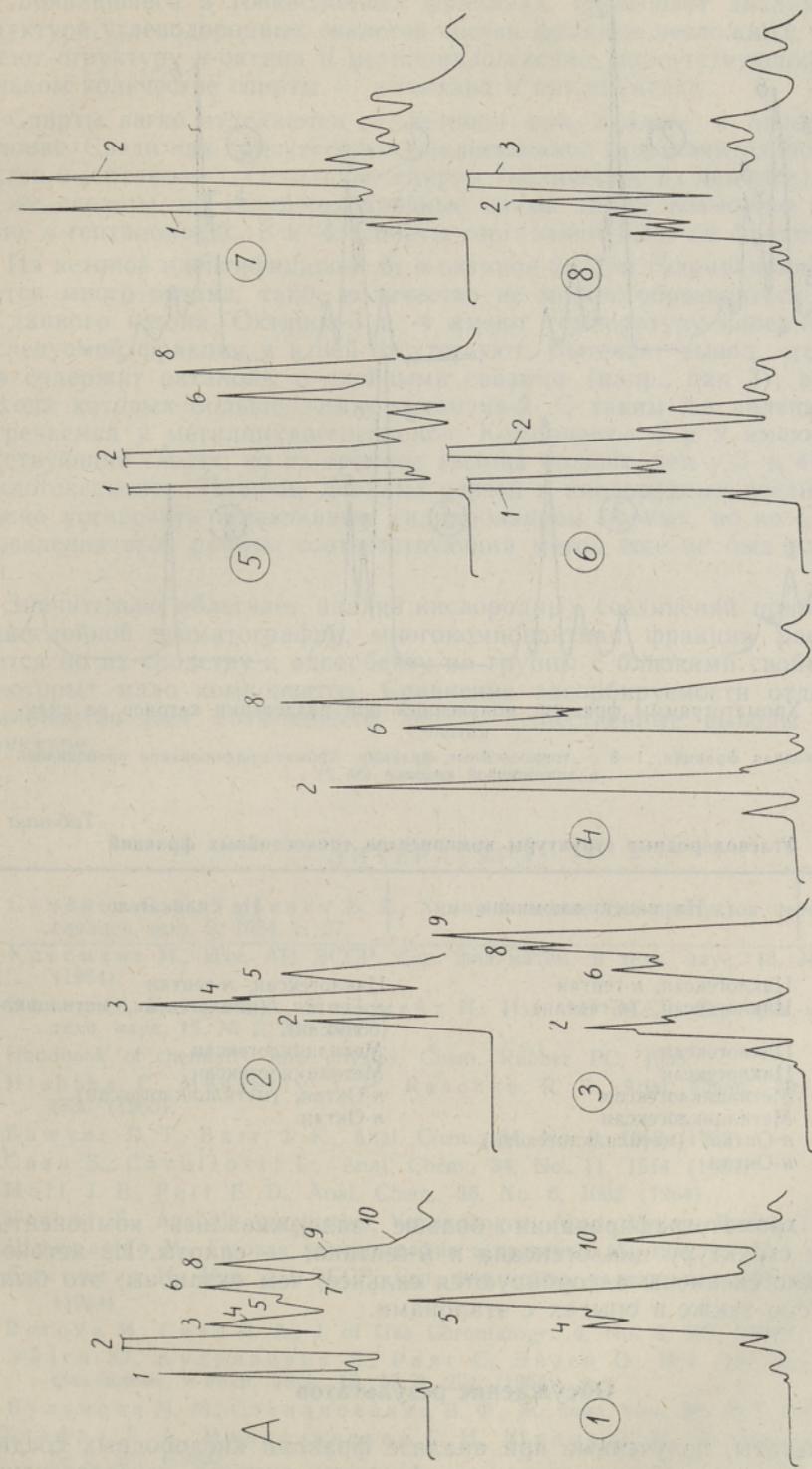


Рис. 7. Хроматограммы тонкослойных фракций, полученных при разделении на силикагеле.

А — исходная фракция; 1—8 — тонкослойные фракции. Хроматографирование проводилось в полиглицероловой колонке (№ 1).

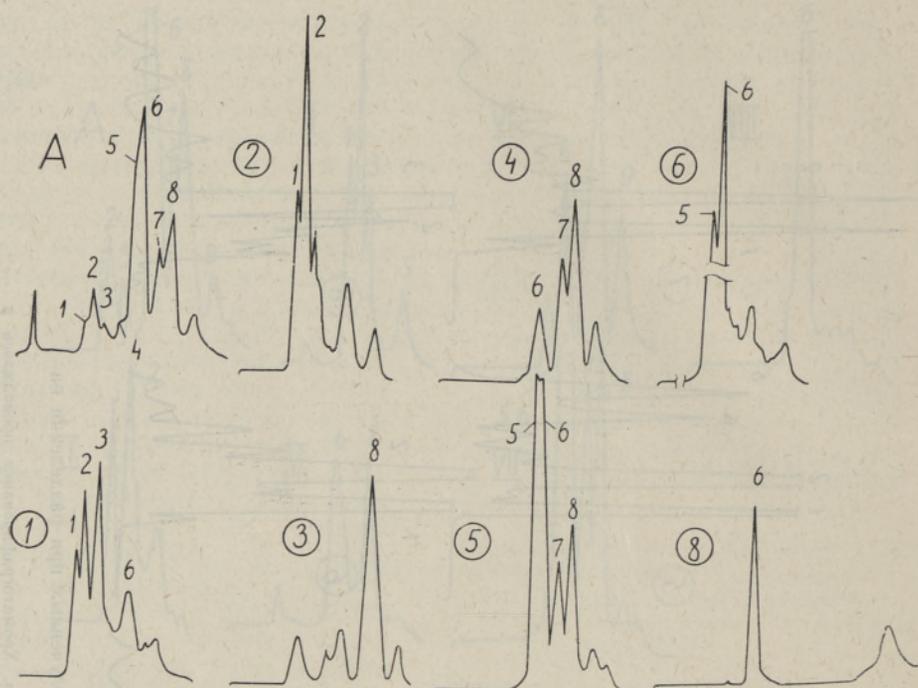


Рис. 8. Хроматограммы фракций, полученных при разделении кетонов на силикагеле.

A — исходная фракция; 1—8 — тонкослойные фракции. Хроматографирование проводилось в апиезоновой колонке (№ 2).

Таблица 6

Углеводородные структуры компонентов тонкослойных фракций

№ фракции	На окиси алюминия	На силикагеле
I, 1	Циклогексан, <i>n</i> -гептан	Циклогексан, <i>n</i> -гептан
II, 2	Циклогексан, (<i>n</i> -гептан)	<i>n</i> -Гептан, (циклогексан, метилцикло-гексан)
III, 3	Циклогексан	Метилдигексан
IV, 4	Циклогексан	Метилциклогексан
V, 5	Метилциклогексан	<i>n</i> -Октан, (метилциклогексан)
VI, 6	Метилциклогексан	<i>n</i> -Октан
VII	<i>n</i> -Октан, (метилциклогексан)	
VIII	<i>n</i> -Октан	

При хроматографировании больше задерживались компоненты, имеющие структуру циклогексана и *n*-гептана, — спирты. Из кетонов метилциклогексаноны адсорбируются сильнее, чем октаноны; это было установлено также в опытах с эталонами.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при анализе фракции кислородных соединений с помощью разных хроматографических методов, сосредоточены в табл. 3. Там представлены данные о структуре десяти основных компонентов. Общее количество компонентов, если принимать в расчет так-

же появившиеся в тонкослойных фракциях, превышает двадцать. По структуре углеводородных скелетов состав фракции несложный, кетоны имеют структуру *n*-октана и метилциклогексана, присутствующие в малом количестве спирты — *n*-гептана и циклогексана.

Спирты легко отделяются от кетонов при анализе в апиэзоновой колонке. Среди них присутствуют циклогексанол и незначительное количество *n*-гептанола-1. Остальные спирты (количество их немалое) имеют те же скелеты, но содержат двойные связи, также возможно присутствие *n*-гептанолов-2, -3 и -4. Спирты составляют 5,5% от фракции.

Из кетонов идентифицировали *n*-октанон-2. При гидрировании образуется много октана, такое количество не может образоваться только из данного кетона. Октанон-3 и -4 имеют температуру кипения ниже исследуемой фракции и в ней отсутствуют. Вытекает вывод, что фракция содержит октаноны с двойными связями (напр., пик 3), времена выхода которых больше, чем у октанона-2. С таким же явлением мы встречаемся у метилциклогексанонов. Компоненты 8 и 9 имеют соответствующий скелет, но их времена выхода больше, чем у 3- и 4-метилциклогексанонов. Наличие двойных связей в кислородных соединениях можно установить селективным гидрированием первых, но ко времени проведения этой работы соответствующий метод еще не был разработан.

Значительно облегчает анализ кислородных соединений применение тонкослойной хроматографии, многокомпонентная фракция распределяется по их сродству к адсорбенту на группы с близкими свойствами, в которых мало компонентов. Сравнение адсорбируемости отдельных компонентов дает возможность делать существенные выводы об их структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов С. С., Гуревич Б. Е., Химия и технология продуктов переработки сланцев, вып. 2, 1954, с. 57.
2. Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 305 (1964).
3. Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 230 (1966).
4. Handbook of chemistry and physics, Chem. Rubber PC, 1955.
5. Hishtha C., Messerly J. P., Reschke R. F., Anal. Chem., 32, No. 13, 1730 (1960).
6. Sawyer D. T., Barr J. K., Anal. Chem., 34, No. 9, 1052 (1962).
7. Casu B., Cavallotti L., Anal. Chem., 34, No. 11, 1514 (1962).
8. Hoff J. E., Feit E. D., Anal. Chem., 36, No. 6, 1002 (1964).
9. Veibel S., Analytisch organischer Verbindungen, Akad. Verlag, Berlin, 1960.
10. Шинглиар М., Газовая хроматография в практике. М., 1964, с. 143.
11. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 297 (1964).
12. Beroza M., Coad R. A., J. of Gas Chromatogr., 4, No. 6, 199 (1966).
13. Эйзен Ю., Кудрявцева Л., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 3, 234 (1964).
14. Буланова М. М., Степановская В. Ф., Ж. анал. хим., 20, № 7, 859 (1965).
15. Хейфиц Л. А., Молдованская Г. И., Щулов Л. М., Ж. анал. хим., 18, № 2, 267 (1963).

I. KLESMENT

KETOONIDE ANALÜÜS KROMATOGRAAFILISTE MEETODITEGA

Põlevkiviõlist eraldatud ketoonide ühe fraktsiooni koosseisu uuriti gaasikromatograafiaga, õhukesekiililise kromatograafiaga ja mikroreaktor-gaasikromatograafilisel seadmel vastavateks süsivesinikeks hüdrogenolüüsimise teel. Neid meetodeid kasutati kombineeritult. Fraktsioonis leiduvad ketoonid olid *n*-oktaani ja metüülsükloheksaani struktuuriga, väikesel hulgal esinevad alkoholid — *n*-heptaani ja tsükloheksaani struktuuriga. Oletatakse, et suur hulk ühendeid sisaldab küllastamata sidemeid.

I. KLESMENT

ANALYSE DER KETONE DURCH CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN

Es wurde die Zusammensetzung einer Fraktion aus Brennschieferter getrennter Ketone untersucht. Man benutzte Kombinationen verschiedener Methoden: Gaschromatographie, Dünnschicht-Chromatographie, Hydrogenolyse zu den betreffenden Kohlenwasserstoffen auf einer Mikroreaktor-gaschromatographischen Anlage. Die Fraktion enthält Ketone von der Struktur des *n*-Oktans und des Methylzyklohexans sowie eine kleine Menge Alkohole von der Struktur des *n*-Heptans und des Zyklohexans. Man vermutet, daß eine große Menge Verbindungen ungesättigte Bindungen enthält.

С. ФАЙНГОЛЬД, М. КОРВ, В. ТЭЭДУМЯЭ

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА 1-НОНЕНОМ

В настоящее время в химических синтезах для осуществления процессов алкилирования и полимеризации используются $AlCl_3$, HF, $ZnCl_2$ и другие катализаторы. Употребляются также смеси названных веществ, а в случае $AlCl_3$ — его комплекс с алкилароматическими соединениями, что упрощает дозировку $AlCl_3$ в реакционной смеси. При помощи процессов алкилирования и полимеризации производятся моющие вещества, препараты, улучшающие индекс вязкости и термостабильность смазочных масел, полимерные масла и некоторые другие продукты.

В большинстве случаев исходными веществами для получения этих продуктов служат технические смеси углеводородов. В зависимости от состава исходного сырья одинаковые процессы производятся в различных условиях, так как в каждом случае трудно определить соотношение отдельных реакций (например, алкилирования и полимеризации), необходимое количество катализатора, поскольку часть его расходуется на побочные реакции, и т. д. Поэтому выбор катализатора, его количество, температура реакции и другие параметры часто определяются эмпирически.

Цель настоящей работы состояла в изучении на индивидуальных химических соединениях реакции алкилирования в присутствии $AlCl_3$, $ZnCl_2$, HF и некоторых смешанных катализаторов, а также в выяснении расхода катализатора, выхода фенилалкана в зависимости от температуры реакции и сравнении алкилирующего, полимеризующего и изомеризирующего действия катализаторов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества:

1. Нонен-1 изготовляли из нормального первичного нонилового спирта со стеариновой кислотой; чистоту проверяли хроматографическим анализом, который подтвердил чистоту индивидуального соединения.

2. Бензол использовался продажный достаточно высокой чистоты.

Таблица 1

Характеристика нонена-1 и бензола

Вещество	Удельный вес d_4^{20}		Показатель преломления n_D^{20}		Бромное число, г/100 г	
	Данные литературы	Полученные данные	Данные литературы	Полученные данные	Данные литературы	Полученные данные
Нонен-1	0,7292	0,7304	1,4157	1,4160	—	119
Бензол	0,8790	0,8790	1,5017	1,5015	—	0

3. Катализаторы: AlCl_3 , ZnCl_2 , SbCl_3 и 35%-ная HF высокой степени чистоты. 100%-ную HF изготовляли в лабораторных условиях действием концентрированной H_2SO_4 на CaF_2 ; при приготовлении HF и опытах с ней использовалась медная аппаратура, спаянная серебром, охлаждающим агентом служил этиловый спирт.

Для получения комплекса AlCl_3 с ароматическими соединениями использовали этилбензол и фенилгексан. Комплекс изготовляли из расчета 1 г/моль $\text{AlCl}_3 + 0,5$ г/моля ароматического соединения и 0,17 г/моля воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 2,5 ч при температуре 60°C .

Опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, в случае HF — в медном реакторе с рубашкой, позволяющей вести охлаждение. Бензол и катализатор помещали в колбу, 1-нонен прибавляли по каплям в течение часа. Продолжительность опытов 5 ч. Во всех опытах использовался 1-нонен, весовое соотношение бензол : олефин было 4 : 1. Образовавшийся комплекс хлористого алюминия отделялся отстаиванием; продукты реакции после промывки очищались ректификацией.

Определение требуемого количества AlCl_3 . В случае алкилирования техническими смесями в качестве катализатора используется до 15% AlCl_3 (из расчета на содержание ненасыщенных компонентов). Предполагив, что в случае индивидуальных веществ требуется значительно меньшее количество катализатора, нами были проведены опыты с 7, 5, 3, 2,5 и 2% AlCl_3 . Данные опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние количества катализатора на протекание реакции алкилирования

Показатели	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
Содержание AlCl_3 , вес. %	7	5	3	2,5	2
Температура опыта, $^\circ\text{C}$	60	60	60	60	60
Бромное число алкилата, г/100 г:					
после 1 ч	—	—	—	2,1	9,1
" 5 ч	0	0	0	0	7,1
Выход фенилнонана, % от теоретического	87,5	88,4	91,0	90,9	61,5
Показатель преломления фенилнонанов, n_D^{20}	1,4842	1,4845	1,4847	1,4841	1,4856
Состав фенилнонанов, %:					
2-фенилнонан	42	42	42	42	50
3-фенилнонан	28	27	28	29	24
4,5-фенилнонан	30	31	30	29	26

Из табл. 2 видно, что для алкилирования нужно брать 2,5% AlCl_3 от количества 1-нонена. Из тех же данных следует, что во всех опытах (1—4), где алкилирование удалось провести до конца, фенилнонан дал выход около 90%. Правда, при большом количестве катализатора выход на 2—3% меньше, но это можно объяснить либо образованием комплекса с катализатором, либо механическими потерями. Можно предполагать, что в условиях опыта 10% от исходного олефина полимеризуется и выделяется в комплексе.

Исследование изомерного состава фенилнонанов показывает, что в случае достаточного количества катализатора этот состав стабилизируется и состоит из 42% 2-фенилнонана и 28—30% 3- и 4,5-фенилнонанов. В случае недостаточного количества катализатора (опыт 5) в реакционной смеси было 50% 2-фенилнонана.

При 6-метровой колонке диаметром 4 мм, заполненной полиэтиленгликолем 4000, смесь 4,5-фенилнонанов разделить хроматографически не удалось.

Зависимость расхода катализатора от температуры алкилирования. Для выяснения влияния температуры на необходимое количество катализатора, выход и изомерный состав фенилнонанов были проведены опыты, аналогичные предыдущим при температурах 30 и 5°. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3
Опыты алкилирования при различных температурах

Показатели	Номер опыта		
	4	6	7
Содержание $AlCl_3$, вес. %	2,5	2,5	2,5
Температура опыта, °C	60	30	5
Бромное число алкилата, г/100 г			
после 1 ч	2,1	8,2	19,4
„ 5 ч	0	0	0
Выход фенилнонана, % от теоретического	90,9	90,6	89,6
Показатель преломления фенилнонана, n_D^{20}	1,4841	1,4838	1,4830
Состав фенилнонанов, %:			
2-фенилнонан	42	49	49
3-фенилнонан	29	25	28
4,5-фенилнонан	29	26	23

Из данных табл. 3 видно, что при количестве $AlCl_3$ 2,5% алкилирование можно довести до конца как при 30, так и при 5°. Если в опытах 1—3 (см. табл. 2) можно считать, что при температуре 60° реакция практически заканчивается сразу после добавления олефина, то при более низких температурах время реакции удлиняется. В то же время температура, видимо, не влияет на механизм реакции, так как выход фенилнонана остается в пределах 90%. В некоторой степени изменяется изомерный состав: увеличивается содержание 2-фенилнонана и соответственно уменьшается содержание других изомеров.

Опыты с комплексом хлористого алюминия. Выше указывалось, что $AlCl_3$ часто используется в виде комплекса с ароматическими соединениями. В проведенных опытах определяли минимальное требуемое количество катализатора, выход и изомерный состав фенилнонанов в этих случаях. Данные приведены в табл. 4. Расход катализатора рассчитан на чистый $AlCl_3$.

Данные табл. 4 показывают, что в случае использования комплекса $AlCl_3$ расход $AlCl_3$ увеличивается до 3,5—4%. Очевидно также, что в данных условиях, т. е. при избытке бензола, нет оснований предполагать, что комплекс $AlCl_3$ является более полимеризующим катализатором, чем чистый $AlCl_3$, поскольку выходы фенилнонанов в обоих случаях одинаковы. Изомеризующее действие комплекса уменьшается очень слабо.

Таблица 4

Опыты с комплексом $AlCl_3$

Показатели	Номер опыта				
	4	8	9	10	11
Катализатор	2,5% $AlCl_3$	3% $AlCl_3$ + + этил- бензол	5% $AlCl_3$ + + этил- бензол	3% $AlCl_3$ + + фенил- гексан	4% $AlCl_3$ + + фенил- гексан
Температура опыта, °C	60	60	60	60	60
Бромное число алкилата, г/100 г					
после 1 ч	2,1	12,7	0	19,7	1,0
" 5 ч	0	10,3	0	17,9	0
Выход фенилнонана, % от теоретического	90,9	50,3	90,3	25,5	91,0
Показатель преломления фенилнонов, n_D^{20}	1,4841	1,4820	1,4838	1,4810	1,4840
Состав фенилнонов, %					
2-фенилнонан	42	—	44	—	44
3-фенилнонан	29	—	31	—	29
4,5-фенилнонан	29	—	25	—	27

Использование $AlCl_3$ в смеси с другими катализаторами. Ранее указывалось, что под действием $AlCl_3$ фенилалканы изомеризуются. Чтобы уменьшить изомеризацию, был проведен ряд опытов с $AlCl_3$ в смеси с другими катализаторами, обладающими, судя по данным литературы [1, 2], алкилирующими свойствами. Опыты проводили при 60° с 1,5% $AlCl_3$, что, как показывают предыдущие данные, недостаточно для проведения реакции алкилирования. Недостающую часть катализатора компенсировали 1,5% $ZnCl_2$, 3% $ZnCl_2$, 5% $ZnCl_2$ и 20% $ZnCl_2$, а также 2% $SbCl_3$ и 10% $SbCl_3$.

Во всех опытах алкилирования бромное число довели до 15—20 и выход фенилнонана был ниже 25%. Из этого можно сделать вывод, что в данных условиях $ZnCl_2$ и $SbCl_3$ ведут себя как балластные вещества и не проявляют заметного алкилирующего действия.

Опыты с фтористоводородной кислотой. Как следует из данных литературы [3], в США в качестве алкилирующего катализатора использовалась фтористоводородная кислота, вначале для получения авиабензина, затем при алкилировании бензола олефинами для других целей.

Фтористоводородная кислота обладает рядом достоинств: 1) она не разлагает и не осмоляет углеводороды, а также не производит окислительного действия; 2) отделение катализатора производится легко, поэтому получаются чистые с высоким выходом продукты; 3) вязкость ее низкая, что обеспечивает хорошее перемешивание и быстрое расслаивание; 4) она является регенерируемым катализатором; 5) при ее использовании не возникают промывные воды, загрязняющие водоемы.

Вместе с тем HF имеет и целый ряд серьезных недостатков, ограничивающих ее использование: 1) большая летучесть и ядовитость; 2) сильно коррозирующее действие, что диктует необходимость применения специальной дорогостоящей аппаратуры; 3) сильное изомеризирующее действие.

Все опыты проводились с HF при температуре 8° в жидкой фазе. В первых трех опытах использовалась 35%-ная HF. Беря катализатор в количестве 5, 10 и 50% от исходного олефина, удалось уменьшить

бромное число смеси в течение 5 ч всего на 3—4 единицы. Это говорит о том, что реакция практически не произошла.

В следующих опытах использовали 100%-ную HF. Условия опыта и результаты представлены в табл. 5. Для сравнения приведены данные с $AlCl_3$.

Таблица 5

Опыты с фтористоводородной кислотой

Показатели	Номер опыта			
	7	21	22	23
Катализатор	2,5% $AlCl_3$	100% HF (100%-ная)	150% HF (100%-ная)	150% HF (35%-ная)
Температура опыта, °C	5	8	8	8
Бромное число алкилата, г/100 г				
после 1 ч	19,4	4,6	2,6	—
" 5 ч	0	1,2	0	24,1
Выход фенилнонана, % от теоретического	89,6	83,0	98,0	—
Показатель преломления фенилнонов, n_D^{20}	1,4830	1,4905	1,4905	—
Состав фенилнонов, %				
2-фенилнонан	49	26	30	—
3-фенилнонан	28	30	27	—
4,5-фенилнонан	23	44	43	—

При использовании 100%-ной HF в количестве 100% на исходный олефин в дополнительном опыте было выяснено, что за 6,5 ч реакцию алкилирования можно довести до конца.

Из табл. 5 видно, что 35%-ная HF, даже в количестве 150% от олефина (при пересчете на 100%-ную HF), не обладает алкилирующим действием (опыт 23). Расход 100%-ной HF составляет 100—150% (катализатор регенерируется). Выход фенилалканов по сравнению с $AlCl_3$ увеличивается на 8%, что указывает на уменьшение удельного веса реакций полимеризации. Зато усиливается изомеризация и содержание 2-фенилалкана уменьшается с 49 до 30%.

Выводы

1. Для проведения реакции алкилирования бензола 1-ноненом необходимо 2,5% $AlCl_3$ от исходного олефина.

2. В температурном интервале от 5 до 60° расход катализатора и выход продукта не зависят от температуры, но при уменьшении температуры время реакции удлиняется и в некоторой степени уменьшается изомеризация образовавшихся фенилнонов.

3. При использовании комплекса $AlCl_3$ с ароматическими соединениями расход $AlCl_3$ увеличивается до 3,5—4%. Выход фенилнонов и их изомерный состав остаются без изменений.

4. $ZnCl_2$ и $SbCl_3$ не обладают алкилирующим действием.

5. При использовании фтористоводородной кислоты алкилирование можно провести с безводной HF, взятой в количестве 100—150% на исходный олефин.

6. При действии HF выход фенилнонов увеличивается по сравнению с $AlCl_3$, но усиливается изомеризация и содержание 2-фенилнонана уменьшается с 49 до 30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шуйкин Н. И., Изв. АН СССР. ОХН, № 6, 697 (1957); № 10, 1239 (1958); № 2, 304 (1959).
2. GaIstaup L. S., Chem. and Met. Eng., 52, No. 9, 109 (1954).
3. Симонс Дж. Х., Фтористый водород как катализатор, М., 1953.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/1 1967

S. FAINGOLD, M. KORV, V. TEEDUMÄE

MÖNINGATEST SEADUSPÄRASUSTEST BENSEENI
ALKÜÜLIMISEL 1-NONEENIGA

Uuriti benseeni alküülimisreaktsiooni 1-noneeniga temperatuuril 5—60° C katalüsaatorite (AlCl₃, AlCl₃ kompleks aromaatsete ühenditega, HF jt.) manulusel. Leiti, et katsetingimustes, kus 90% kasutatud noneenist alküleerus, vajatakse 2,5% AlCl₃ olefiinile. Kompleksi kasutamisel suureneb AlCl₃ kulu 3,5—4,0%-ni. Katalüsaatori kulu ei sõltu temperatuurist, vaid madalamal temperatuuril pikeneb reaktsiooniaeg kahekordseks. Moodustunud isomeersed fenüülnonaanid sisaldasid 42% 2-fenüülnonaani ja 28—30% 3- ja 4,5-fenüülnonaani. HF kasutamisel vähenes 2-fenüülnonaani hulk segus 30%-ni.

S. FAINGOLD, M. KORV, V. TEEDUMÄE

ÜBER EINIGE REGELMÄSSIGKEITEN BEI DER ALKYLIERUNG
BENZOLS MIT 1-NONEN

Es wurde die Alkylierungsreaktion Benzols mit 1-Nonen bei 5÷60° C mit verschiedenen Katalysatoren (AlCl₃, AlCl₃-Komplex mit aromatischen Verbindungen, HF u. a.) erforscht.

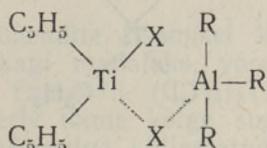
Es wurden die benötigten Katalysatorsmengen festgestellt (2,5% AlCl₃, 3,5—4,0 AlCl₃-Komplex berechnet auf reines AlCl₃). Bei niedrigen Temperaturen verlängert sich die Reaktionszeit 2mal, die Mengen des Katalysators bleiben dabei unverändert. Entstandene isomere Phenylnonane enthielten 42% 2-Phenylnonan und 28—30% 3- und 4,5-Phenylnonan. Bei der Anwendung von HF war die Menge des 2-Phenylnonans in der Mischung geringer (30%).

H. MARTINSON, A. KOLK

TITAANTSÜKLOPENTADIENUÜLÜHENDITE JA ALUMIINIUM- ALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMINE POLÜMERISATSIOONI KATALÜSAATORINA *

I. TSÜKLOPENTADIENUÜLTITAANOKSÜKLORIIDI JA ALUMIINIUM- ALKÜÜLIDE KOMPLEKSIDE KASUTAMINE ETÜLEENI POLÜMERISATSIOONI KATALÜSAATORINA

Titaani tsüklopentadienuülühendite komplekse alumiiniumalküülidega on kasutatud polümerisatsiooni katalüsaatoritena alates 1956. aastast. Selle perioodi jooksul on võrdlemisi põhjalikult uuritud süsteeme $(C_5H_5)_2TiCl_2 + R_nAlX_{3-n}$ ning $C_5H_5TiCl_3 + R_nAlX_{3-n}$. On tehtud kindlaks, et muutused nii katalüsaatori alumiinium- kui ka titaankomponendi struktuuris mõjutavad oluliselt katalüsaatori aktiivsust. Varem tuntud ja katalüsaatorite koosseisus kasutatud tsüklopentadienuültitaanühendite $[(C_5H_5)_2TiCl_2; C_5H_5TiCl_3]$ kõrval oleme struktuuri mõju uurimiseks kasutanud katalüsaatori komponendina uusi ühendeid $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ ning $(C_5H_5TiOCl)_3$. Nende ühendite valikul lähtuti eeldusest, et suhteliselt stabiilsete Ti—OR- või Ti—O—Ti-sidemete olemasolu Ti—X-sidemete asemel



-tüüpi ühendites suurendab kompleksi kui terviku stabiilsust ja katalüütilist aktiivsust. Ti—OR- või Ti—O—Ti-sidemete olemasolul väheneb titaani kompleksisisesel dialküleerimise võimalus, millega kaasneb titaani taandumine $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ ning kompleksi desaktiveerumine.

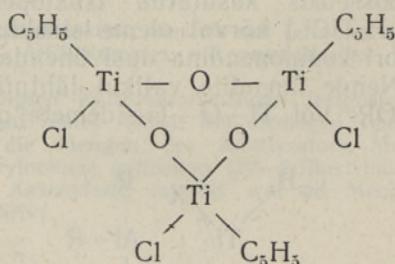
$(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ puhul leidis see eeldus kinnitust [1]. Nii näit. $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl + (i-C_4H_9)_3Al$ kasutamisel kulges etüleeni polümerisatsioon isegi toluenis, samal ajal kui analoogiline kompleks, mis sisaldab $(C_5H_5)_2TiCl_2$, etüleeni polümerisatsiooni toluenis ei initsieeri. $(i-C_4H_9)_2AlCl$ ning HCl -lisandi kasutamisel on $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ efekt veelgi rohkem märgatav. Et aga $(C_5H_5)_2TiOC_2H_5Cl$ õhus seismisel kiiresti hüdrolüüsub, ei ole tema kasutamine katalüsaatorina laiemas mastaabis perspektiivne.

* Töö on teostatud ENSV TA korrespondentliikme O. Kirreti juhendusel.

D. Breslow' töödest [2; 3] on teada, et hapniku jälgede juuresolek $(C_5H_5)_2TiCl_2-R_2AlCl$ süsteemis tõstab tunduvalt etüleenil polümerisatsiooni kiirust. Nähtavate spektrite abil tehti kindlaks, et hapniku toimele leiab aset polümerisatsioonil taandunud ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) titaani regenereerumine neljavalentsesse olekusse, milles ta antud juhul omab katalüütilist aktiivsust. Võib aga arvata, et hapniku toime ei kutsu esile mitte ainult Ti valentsoleku regenereerumist (seega ka lähtekompleksi teket), nagu oletavad autorid [2; 3], vaid et võib tekkida uus kompleks, mille koosseisu kuulub ka hapnik. See oletus põhineb järgmisel arutlusel.

Mitteaktiivse lõppkompleksi $[(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2]$ koosseisu esineb kolmevalentne Ti kõigi eelduste kohaselt ühelaengulise positiivse iooni kujul. Et titaani elektronide defitsiit on suurem kui vabal või kompleksi koosseisu oleval alumiiniumalküülil, reageerib Ti hapnikuga kiiremini kui Al. Sealjuures võib oletada eelkõige titaanoksaani teket. Kui hapendumine toimub sel teel, siis ei taastu katalüütilise kompleksi esialgne struktuur ning polümerisatsioon kulgeb edasi uuel katalüsaatoril, mille koosseisu on suurema katalüütilise aktiivsusega neljavalentne titaanoksaani-tüüpi ühend. Seega väheneb ka titaani dialküleerimise võimalikkus (side $Ti-O-$ alküleerub aeglasemalt kui $Ti-Cl$) ning katalüsaator desaktiveerub aeglasemalt.

Esimesena kasutasime lahustuva katalüsaatori komponendina $Ti-O-Ti$ -sidet sisaldavatest ühenditest tsüklopentadienüültitaanoksüklooriidi. Selle kasutamise kohta polümerisatsiooni katalüsaatori komponendina puuduvad kirjanduses andmed. $(C_5H_5TiOCl)_3$ eraldamise kohta leidub kirjanduses vaid üksikuid teateid [4]. $(C_5H_5TiOCl)_3$ on suhteliselt stabiilne ja kättesaadav ühend struktuuriga



milles esinevad $Ti-O-Ti$ -sillad.

Katseline osa

$(C_5H_5TiOCl)_3$ saadi $C_5H_5TiCl_3$ heptaanilahuse ettevaatlikul hüdrolüüsil õhu käes [4]. Langeb välja $(C_5H_5TiOCl)_3$ sade, mis lahustub heptaanis raskemini kui $C_5H_5TiCl_3$. $(C_5H_5TiOCl)_3$ kristalliti ümber tolueenist. $(C_5H_5TiOCl)_3$ sulamistemperatuur on 255–256° C.

A n a l ü ü s. Leitud: C — 36,66%; H — 3,01%; Ti — 29,10%; Cl — 21,3%.

Teoreetiliselt: C — 36,57%; H — 3,06%; Ti — 29,12%; Cl — 21,55%.

Lahustajate ja reaktiivide $(i-C_4H_9)_3Al$ ning $(i-C_4H_9)_2AlCl$ ettevalmistamine ja etüleenil polümerisatsioon toimusid varem kirjeldatud [5; 6] meetodika alusel. Alumiiniumalküülide lahuste kontsentratsioon määrati analüütiliselt, milleks lagundati proov 20%-lise HNO_3 -ga ning määrati eraldunud isobutaani hulk. Al määrati trilonomeetriselt, Cl — Folghardi järgi.

Süsteem $(C_5H_5TiOCl)_3 - (i-C_4H_9)_3Al$

$(i-C_4H_9)_3Al$ -ga annab $(C_5H_5TiOCl)_3$ väga tumeda, süsivesinikes lahustuva kompleksi. Kompleksi värvus sõltub Al ja Ti suhtest — 1 : 1 kuni 4 : 1 puhul on kompleksi värvus rohekas, kõrgema suhte puhul lillakas.

Katalüsaatori aktiivsus toluenis ja diklooretaanil on 20° juures väga madal (vt. tabel 1).

Tabel 1

Katalüsaatori $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_3Al$ aktiivsus etüleenil polümerisatsioonis

Lahusti	Lisand	Moolsuhe lisand/Al	Polümeeri hulk g/mmol $(C_5H_5TiOCl)_3$ kohta 1,5 h järel
Toluene	—	—	Jäljed
Diklooretaan	—	—	Jäljed
Kloorbutaan	—	—	—
Kloorbenseen	—	—	2,2
Toluene	HCl	1 : 1	1,0
Toluene	HCl	2 : 1	4,4
Toluene	$CH_2=CH-CH_2Cl$	1 : 1	6,25
Toluene	$CH_2=CH-CH_2Cl$	2 : 1	5,2
Toluene	$C_6H_5CH_2Cl$	1 : 1	7,30
Toluene	$C_6H_5CH_2Cl$	2 : 1	4,80

Märkus. $(C_5H_5TiOCl)_3$ kontsentratsioon — 2 mmol/l; suhe $(C_5H_5TiOCl)_3 / (i-C_4H_9)_3Al = 1 : 8$.

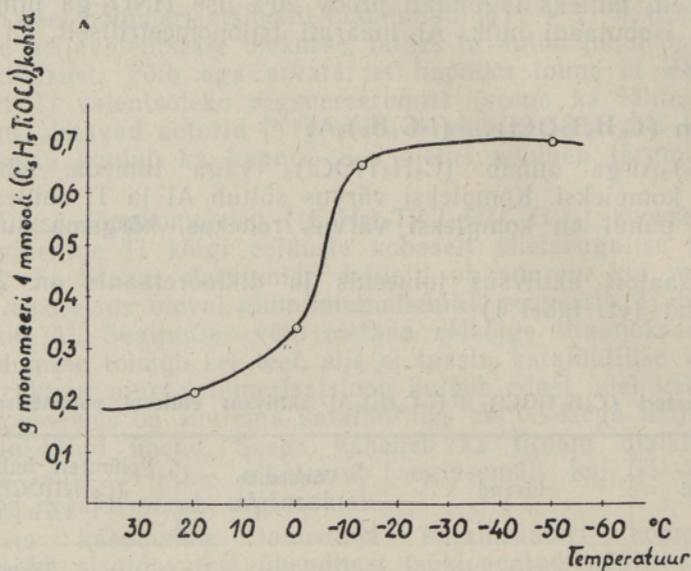
Liikuva halogeeniga ühendite lisamisega kasvab süsteemi aktiivsus mõnevõrra, kuid jääb ikkagi madalaks, võrreldes $(C_5H_5)_2TiCl_2$ sisaldavate katalüsaatoritega. Erinevalt $(C_5H_5)_2TiCl_2$ -le tuginevaist süsteemidest on lisandi aktiveeriv toime kõige suurem siis, kui ta viiakse süsteemi [$(C_5H_5TiOCl)_3$ etüleeniga küllastatud lahus] enne alumiiniumalküüli andmist. Etüleenil polümerisatsioon algab sel juhul pärast 10–15-minutilist induktsiooniperioodi, millal arvatavasti toimub lisandi reaktsioon kompleksiga $(R_3Al \xrightarrow{RCl} R_2AlCl \xrightarrow{RCl} RAlCl_2)$. Sellega kaasneb ka süsteemi värvuse muutus tumeoranžiks (kompleksi $(C_5H_5TiOCl)_3 - R_2AlCl$ värvus). Etüleenil polümerisatsioon kulgeb väikese intensiivsusega 1,5–2 tunni vältel. Temperatuuri alandamine suurendab mõningal määral polümerisatsiooni kiirust (joon. 1).

ROH-tüüpi lisandite (alkoholid, vesi) kasutamine ei suurenda süsteemi aktiivsust.

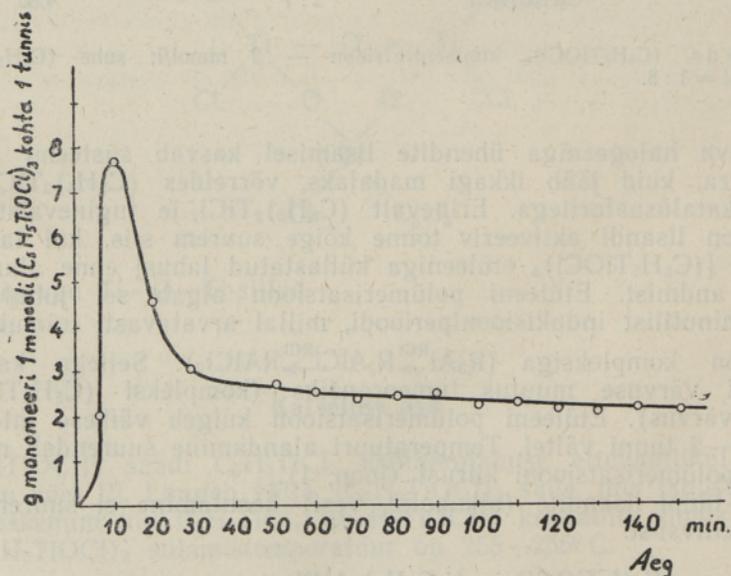
Süsteem $(C_5H_5TiOCl)_3 - (i-C_4H_9)_2AlCl$

$(i-C_4H_9)_2AlCl$ annab $(C_5H_5TiOCl)_3$ -ga aromaatses lahustajates tumeoranži, diklooretaanil — rohelise kompleksi. Etüleenil polümerisatsioon antud süsteemil kulgeb mõnevõrra intensiivsemalt kui $(i-C_4H_9)_3Al$

kasutamisel (vt. tabel 2). Polümeerisatsioonil diklooretaanis saadud kineetiline kõver on toodud joonisel 2.



Joon. 1. Polüetüleeni saagise sõltuvus polümeerisatsiooni temperatuurist katalüsaatoril $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_3Al$: $(C_5H_5TiOCl)_3$ — 2 mmol/l; $(i-C_4H_9)_3Al$ — 16 mmol/l; lahustajaks tolupeen.



Joon. 2. Etüleeni polümeerisatsiooni kiirus katalüsaatoril $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl$: $(C_5H_5TiOCl)_3$ — 2 mmol/l; $(i-C_4H_9)_2AlCl$ — 16 mmol/l; lahustajaks diklooretaan; temperatuur $40^\circ C$.

Tabel 2

Katalüsaatori $(C_5H_5TiOCl)_3 + (i-C_4H_9)_2AlCl$ aktiivsus etüleenil polümerisatsioonil

Lahusti	Lisand	Moolsuhe lisand/Al	Polümeeri hulk g/mmol $(C_5H_5TiOCl)_3$ kohta 1,5 h järel
Tolueen	—	—	0,3
Diklooretaan	—	—	4,2
Tolueen	HCl	1 : 1	4,4
Tolueen	$CH_2=CH-CH_2Cl$	1 : 1	5,6
Tolueen	$C_6H_5CH_2Cl$	1 : 1	6,1

Märkus. $(C_5H_5TiOCl)_3$ kontsentratsioon — 2 mmol/l; suhe $(C_5H_5TiOCl)_3 / (i-C_4H_9)_2AlCl = 1 : 8$.

Polümerisatsioonil diklooretaanil või RCl-lisanditega kasvab katalüsaatori aktiivsus. Katalüütilise kompleksi värvus seejuures ei muutu. Polümerisatsioon algab kohe pärast katalüsaatori komponentide segamist. Temperatuuri alanemisel katalüsaatori aktiivsus väheneb. Juba -30° juures polümerisatsiooni praktiliselt ei toimunud.

Mõlema kirjeldatud süsteemi puhul oli polümerisatsiooni kiirus kõige suurem siis, kui Al ja Ti suhe oli 4 : 1 kuni 8 : 1. Etüleenil neeldumise kiirus oli niivõrd väike, et kineetilisi kõveraid õnnestus jäädvustada vaid üksikuil juhtudel.

Tulemuste arutelu

Kuna $(C_5H_5TiOCl)_3$ ja alumiiniumalküülide komplekside katalüütiline aktiivsus on suhteliselt madal, võib arvata, et titaani seostumine $(C_5H_5TiOCl)_3$ struktuuris kahe hapnikuaatomiga avaldab tunduvat stabiliseerivat mõju $(C_5H_5TiOCl)_3$ kompleksidele alumiiniumalküülidega. Seega aeglustuvad ka kompleksisisesed protsessid, mis viivad katalüsaatori aktiivse vormi tekkele.

RCl-tüüpi lisandite mõju seisneb ilmselt suurema aktiivsusega katalüsaatorikomponentide — R_2AlCl ja RA_2Cl — tekkes polümerisatsioonisegus. Seda tõendab ka see, et lisandi mõju on kõige märgatavam, kui ta viiakse süsteemi enne alumiiniumalküüli andmist. Sel juhul kulgeb kaks reaktsiooni paralleelselt: 1) kompleksi moodustamine ja 2) lisandi reaktsioon alumiiniumalküüliga. Et $(C_5H_5TiOCl)_3$ moodustab alumiiniumalküülidega suhteliselt stabiilse kompleksi, siis lisandi sisseviimisel pärast kompleksi moodustumist raskeneb reaktsioon RCl ja R_3Al vahel ja katalüsaatori aktiivsus kasvab vähe.

Vaatamata sellele, et $(C_5H_5TiOCl)_3$ annab alumiiniumalküülidega etüleenil polümerisatsioonil väheaktiivse katalüsaatori, on see ühend osutunud sobivaks katalüsaatori komponendiks mitmete teiste vinüülmonomeeride polümerisatsioonil (vinüületrid, akrülaadid), millest tuleb juttu järgnevatel artiklites.

KIRJANDUS

1. Каар Х., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 2, 154 (1964).
2. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Sol., **79**, 5072 (1957).
3. Breslow D. S., Newburg N. R., J. Am. Chem. Sol., **81**, 81 (1959).
4. Barkdoll A. C., Lorenz J. C., U. S. Patent 3, 038, 915, June 12, 1962.
5. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 3, 295 (1963).
6. Каар Х., Киррет О., Швиндлерман Г., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 3, 414 (1963).

X. MARTINSON, A. KOLK

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛТИТАНОКСИХЛОРИДА С АЛКИЛАМИ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

В качестве катализатора полимеризации этилена были использованы растворимые комплексы циклопентадиенилтитаноксихлорида (C_5H_5TiOCl)₃ с алкилами алюминия.

Исследованы влияние температуры и различных добавок типа RCl на активность катализатора. Показано, что катализаторы такого типа сравнительно малоактивны при полимеризации этилена. Активность комплекса можно повысить прибавлением соединений типа RCl.

H. MARTINSON, A. KOLK

COMPLEXES OF $(C_5H_5TiOCl)_3$ WITH ALUMINIUM ALKYL COMPOUNDS USED AS POLYMERISATION CATALYSTS OF ETHYLENE

The soluble complexes of $(C_5H_5TiOCl)_3$ with aluminium alkyl compounds are used as catalysts of ethylene polymerisation. Temperatures and the influence of various RCl type additions on the activity of catalysts were observed. It was found that catalysts of that type show little activity in the polymerisation of ethylene. The activity of complex catalysts can be raised by adding RCl type compounds.

Х. ПАЛЬМРЕ

ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУД СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ В ЭСТОНСКОЙ ССР

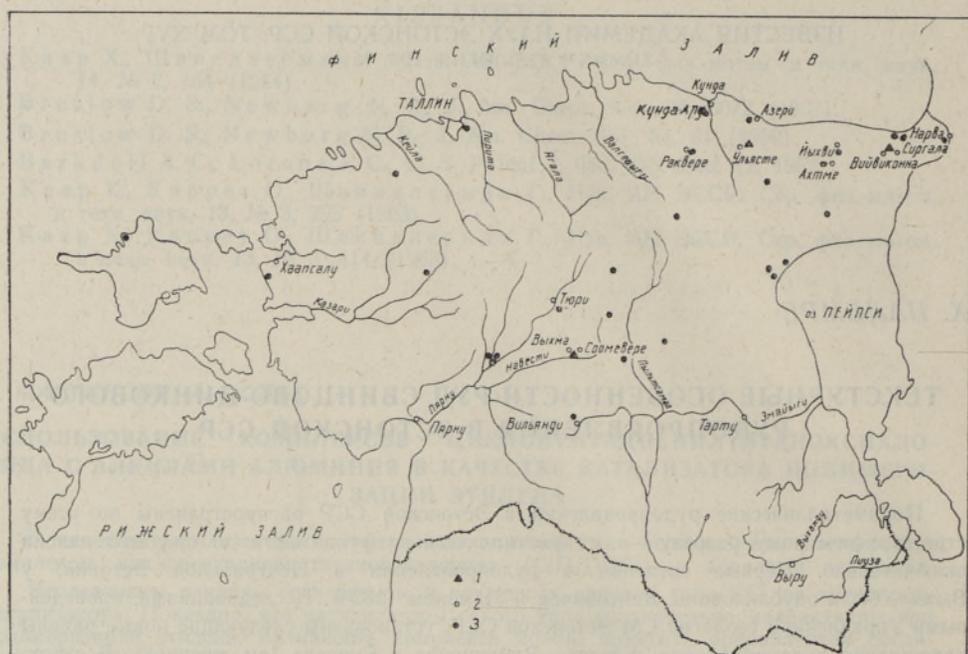
Полиметаллические рудопроявления в Эстонской ССР распространены по всему стратиграфическому разрезу — от кристаллического фундамента до среднего девона включительно. Первые сведения о рудопроявлении в Центральной Эстонии, у Выхма, были опубликованы Вансовичем и Лемоном (1828). Исследованиями, проведенными Управлением геологии СМ Эстонской ССР, установлены следующие новые районы нахождения рудопроявления: Ульясте, Вийвиконна и Сиргала (см. рисунок). В структурно-тектоническом отношении полиметаллические рудопроявления относятся к зонам тектонического нарушения (Пальмре, 1960, 1966; Вахер и др., 1964).

Полиметаллическое рудопроявление в районе Ульясте изучено Р. Вахером, В. Пуура, Т. Кууспалу, Э. Эрисалу (1964). Рудовмещающими в этом районе являются докембрийские кристаллические породы, отнесенные названными авторами к нижнему протерозою. Верхняя часть этого комплекса представлена древней корой выветривания. По минералогическому составу в разрезе Ульясте выделяются кварциты, черные гнейсы (постоянными компонентами черных гнейсов являются графит, пирит и пироксены), мигматиты, граниты, форстеритовые и диопсидовые мраморы и пироксеновые породы. В докембрийских кристаллических породах Р. Вахер, В. Пуура и др. (1964) выделяют два разновозрастных парагенезиса сульфидных минералов. К более древнему из них относятся пирротин и пирит с незначительной примесью халькопирита, распространенные в графитосодержащих породах. Второй по возрасту парагенезис представлен галенитом, сфалеритом, пиритом и очень редко халькопиритом.

Р. Вахер, В. Пуура и др. (1964) отмечают, что пирротин и пирит встречаются в виде вкраплений или образуют удлиненные агрегаты. Галенит-сфалерит-пиритовая минерализация приурочена к карбонатным породам и гнейсам, причем сульфидные минералы этого парагенезиса заполняют различные пустоты и трещины.

Материал для изучения текстур и структур рудопроявления в породах кристаллического фундамента был получен автором из Управления геологии СМ Эстонской ССР. При изучении текстур сульфидных руд в породах кристаллического фундамента автор выделил друзовые, вкрапленные и прожилковые текстуры (табл. I, фиг. 2, 4). Из структур руд в докембрийских кристаллических породах можно выделить главным образом гипидноморфнозернистую структуру (табл. I, фиг. 1), в то время как скелетообразные структуры встречаются сравнительно редко. Все названные генетические группы текстур и структур широко распространены в гидротермальных рудных месторождениях (Бетехтин, Генкин и др., 1964). Приведенные выше данные позволяют предполагать, что полиметаллическое рудопроявление в кристаллическом фундаменте Эстонской ССР носит гидротермальный (телетермальный) характер.

На участках Вийвиконна и Сиргала рудопроявление установлено лишь в ордовикских отложениях, причем рудовмещающими породами являются доломитизированные известняки. В Центральной Эстонии, на участке Выхма, рудопроявление установлено



Схематическая карта распространения наиболее известных рудопроявлений:

1 — наиболее известные рудопроявления; 2 — населенные пункты; 3 — одиночные находки галенита и сфалерита.

главным образом в нижнесилурийских доломитах и доломитизированных известняках и частично в среднедевонских домеритах.

Наличие тектонического контроля оруденения, связь рудопроявления с зонами тектонической трещиноватости, проявление доломитизации, а иногда слабого скварцевания в околорудных породах послужили основанием для отнесения рудопроявления на названных участках к телетермально-гидротермальному типу (Вахер и др., 1964). Характерной особенностью геологического строения районов этого типа рудопроявления является отсутствие изверженных пород, что позволило некоторым исследователям поставить под сомнение гидротермальное происхождение руд данного типа и отстаивать гипотезу об их первично осадочном образовании (Газизов, 1962). В связи с изложенным особый интерес представляло изучение текстур и структур рудопроявления, образовавшихся среди карбонатных пород, в кавернах, трещинах и брекчированных породах ордовика и силура вышеназванных местонахождений.

Как показывают литологические исследования нижнесилурийских карбонатных пород адаверского горизонта,* первоначально образовались известняки, которые позднее подверглись доломитизации и, по всей вероятности, в ходе доломитизации появились отдельные поры и каверны.

Необходимо, кроме того, отметить, что в образовании каверн и перекристаллизации первичного карбонатного материала большое значение имели вымершие строматопороидеи, кораллы и другие окаменелости, которые при доломитизации частично разлагались. В том месте, где они находились, оставались каверны, а карбонатный материал этих окаме-

* Н. Palmre, Adavere lademe üldine litoloogiline iseloomustus. Tallinn, 1960. Рукопись в фондах Института геологии Академии наук Эстонской ССР.

нелостей подвергался переотложению. В результате этого процесса образовалась сильнопористая и кавернозная порода, которая является подходящей средой для отложения рудного и нерудного материала. В течение этого процесса, по всей вероятности, возникли также каверны, стенки которых позже покрылись кристаллами белого доломита. Помимо того, образование тектонически нарушенных зон, секущих пористые и кавернозные породы, обусловило возникновение новых пор, каверн и трещин, в которые позднее просочились рудоносные растворы.

Процесс образования каверн и перекристаллизации карбонатного материала пород можно хорошо проследить на брекчированных доломитах, в которых сначала появляются маленькие светлые пятна, укрупняющиеся на начало разложения первоначальной породы, а затем образуются поры и пустоты, постепенно увеличивающиеся в размерах (табл. II, фиг. 2). Одновременно с этим, по-видимому, происходили также вынос карбонатного материала и его переотложение. В результате такого процесса появляются каверны разной величины. Позднее в этих кавернах из рудоносных растворов осаждались прозрачные кристаллы доломита и минералы — пирит, марказит, галенит, сфалерит, халькопирит и арсенопирит.

Микроскопическое исследование разрезов каверны показало, что на стенках каверн после их образования отлагался сульфидный и карбонатный материал. Так, во вмещающей породе в стенке каверны были вкраплены главным образом мелкие кристаллы пирита и сфалерита (табл. I, фиг. 3). Их количество среди кристаллов доломита уменьшается по мере удаления от стенки каверны. Каверны иногда выстланы мельчайшими кристалликами сульфидных минералов, образующими тонкую пленку, на которую выросли белые крупные кристаллы доломита слоем толщиной до 0,5 см, а иногда и больше. Среди белых кристаллов доломита можно встретить кристаллы пирита и сфалерита (табл. II, фиг. 3). Впоследствии на слой белого доломита выросли сульфидные минералы, в первую очередь пирит, а на последнем отложились галенит и сфалерит (табл. I, фиг. 5).

Такое последовательное нарастание минеральных агрегатов в кавернах характерно для Центральной и Северо-Восточной Эстонии. Можно полагать, что эти последовательно отложившиеся минералы образуют парагенетическую минеральную ассоциацию. Такая же минеральная ассоциация встречается в кристаллическом фундаменте в Ульясте. Возможно, что названные минеральные ассоциации образовались из одного и того же рудного раствора, так как у них концентрация микроэлементов в сульфидных минералах (Пальмре, Иоханнес, 1964) была почти одинаковой. Можно полагать, что эта минеральная ассоциация образовалась в течение одной стадии рудоотложения.

В карбонатных породах часто встречаются каверны, где наблюдаются крупные агрегаты пирита, выросшие на крупнокристаллический доломит (табл. II, фиг. 1). Кроме пирита, в таких кавернах встречаются кристаллы марказита, халькопирита, галенита, арсенопирита и прозрачные ромбоэдрические кристаллы доломита. Необходимо также отметить, что в некоторых кавернах поверхность галенита корродирована (табл. III, фиг. 3).

Исследование текстур брекчированных доломитов в Центральной и Северо-Восточной Эстонии показывает (табл. III, фиг. 1, 2), что обломки доломитов сцементированы карбонатным материалом (кальцитом и доломитом) и очень редко баритом. Обломки часто покрыты тонким слоем сульфидных минералов (табл. III, фиг. 2). Строение таких кокар-

довых текстур показывает, что при их образовании поступали растворы, содержащие незначительное количество рудного вещества.

В зонах тектонической трещиноватости местами встречаются также прожилковые текстуры. Рудные прожилки в общем маломощные. Ширина наиболее крупных из них колеблется в основном от 1 до 2 см. В окрестностях Кохтла-Ярве, в шахте № 2, в одном случае вскрыта жила мощностью 7 см (Газизов, 1958), целиком сложенная галенитом, а в районе Выхма известен прожилок сплошного галенита мощностью до 2 см. Обычно ширина прожилков не превышает нескольких миллиметров. В одних случаях они состоят сплошь из пирита или галенита, в других — из галенита, сфалерита, пирита, марказита, халькопирита и из нерудных минералов — кальцита и доломита. При детальном изучении установлено их симметричное строение, хорошо видное на табл. IV, фиг. 3.

ТАБЛИЦА I

Фиг. 1. Гипидиоморфнозернистая структура. Пирротин (светло-серый), пирит (белый), нерудные минералы (черные). Полированный шлиф, $\times 2,5$. Нижний протерозой, Ульясте.

Фиг. 2. Вкрапленность и прожилки сульфидов (пирротина и пирита) в гнейсах. Полированный шлиф, $\times 2,5$. Нижний протерозой, Ульясте.

Фиг. 3. Крупнозернистый, пористый доломит (пестро-серый) с узкой каймой белых кристаллов доломита. Среди крупнозернистого доломита видны черные пятна (пирит). На белых кристаллах доломита — сфалерит (черный). Полированный шлиф, $\times 3$. Нижний силур, р. Навести.

Фиг. 4. Тонкие прожилки галенита и пирита (белый) в гнейсах. Полированный шлиф, $\times 2,5$. Нижний протерозой, Ульясте.

Фиг. 5. Часть стенки каверны. Внизу боковая порода (пестрая) — крупнозернистый доломит с зачатками перекристаллизации доломита (белые пятна). На крупнозернистый доломит нарос белый доломит (белая кайма). На кристаллах доломита — агрегат пирита (светло-серая полоса), а на нем — сфалерит и галенит (черные). Полированный шлиф, $\times 5$. Нижний силур, р. Навести.

Фиг. 6. Агрегаты пирита (светло-серые), наросшие на крупнокристаллический доломит (темно-серый). Полированный шлиф, $\times 5$. Нижний силур, р. Навести.

ТАБЛИЦА II

Фиг. 1. Крупные агрегаты пирита (светло-серые) наросли на крупнокристаллический доломит (темно-серый). Полированный шлиф, $\times 5$. Нижний силур, р. Навести.

Фиг. 2. Угловатые обломки доломита (темно-серые), цемент — карбонатная масса (светло-серый доломит). В центре обломков появляются сначала маленькие поры, которые постепенно увеличиваются. В результате разложения и выноса карбонатного материала образуются каверны. В центре — большая каверна. Полированный штуф, нат. вел. Нижний силур, р. Навести.

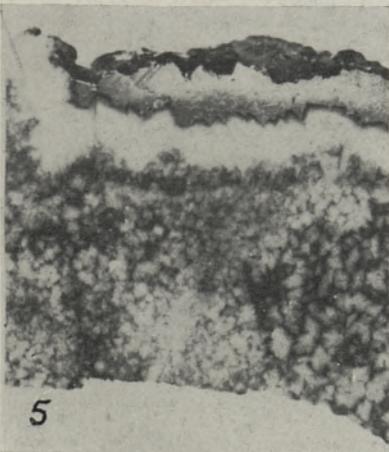
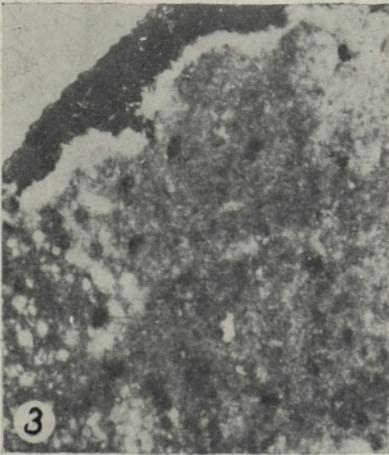
Фиг. 3. На стенке каверны в крупнокристаллическом доломите видна кайма белого доломита. В последнем — крупные кристаллы сфалерита (черные пятна). Внизу — мелкозернистый серый доломит с полосами темно-серого доломита. Полированный шлиф, $\times 4$. Средний ордовик, Соомевере.

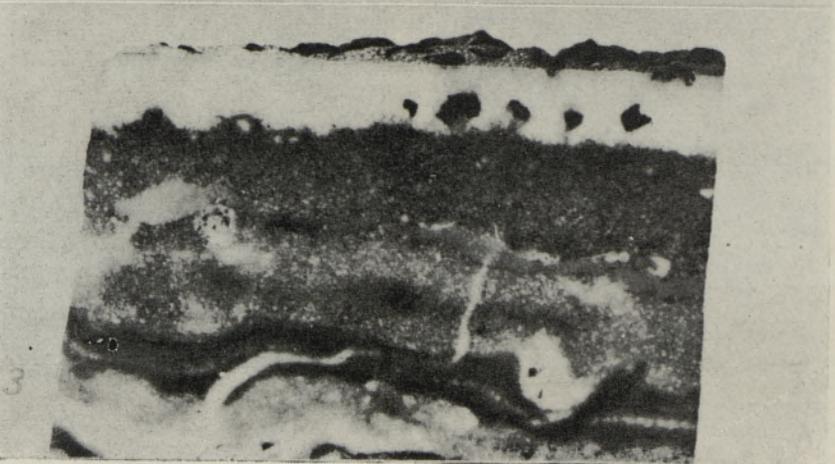
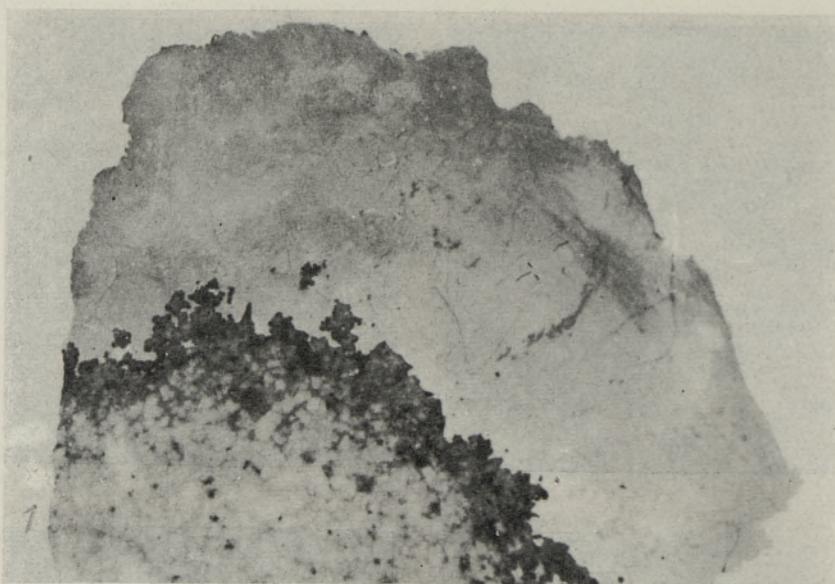
ТАБЛИЦА III

Фиг. 1. Обломки доломита (темно-серые) с кальцитовым цементом (белый) и галенитом (серый). Полированный шлиф, $\times 3$. Средний ордовик, карьер «Вийвиконна».

Фиг. 2. Кокардовая текстура. Обломки грубозернистого доломита (черные), кайма пирита (темно-серая), а сверху — кайма белого доломита, выше которой находится агрегат сфалерита (серый). Полированный шлиф, $\times 3$. Нижний силур, р. Навести.

Фиг. 3. Крупные кристаллы галенита (светло-серые, пятнистые) на крупных кристаллах пирита (темно-серые). Внизу — фестончатая полоса белого крупнокристаллического доломита. Поверхность кристаллов галенита сильно корродирована. Штуф, $\times 2$. Нижний силур, р. Навести.





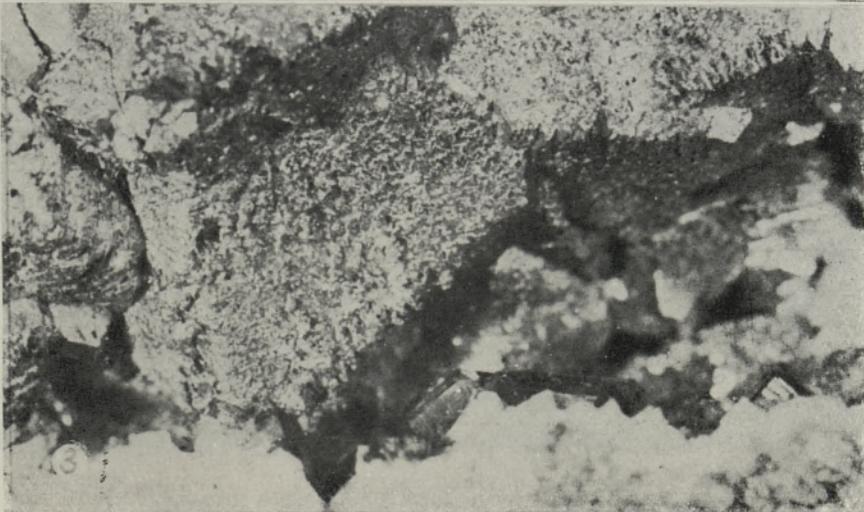
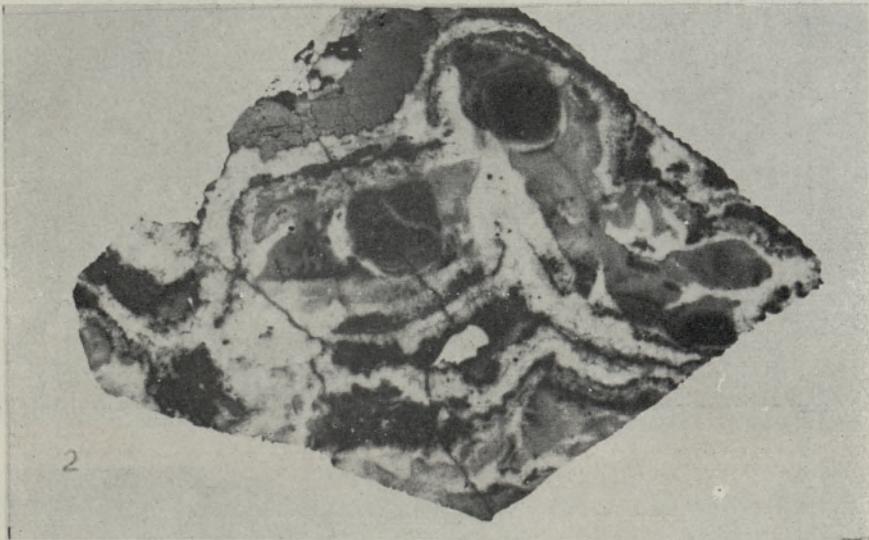
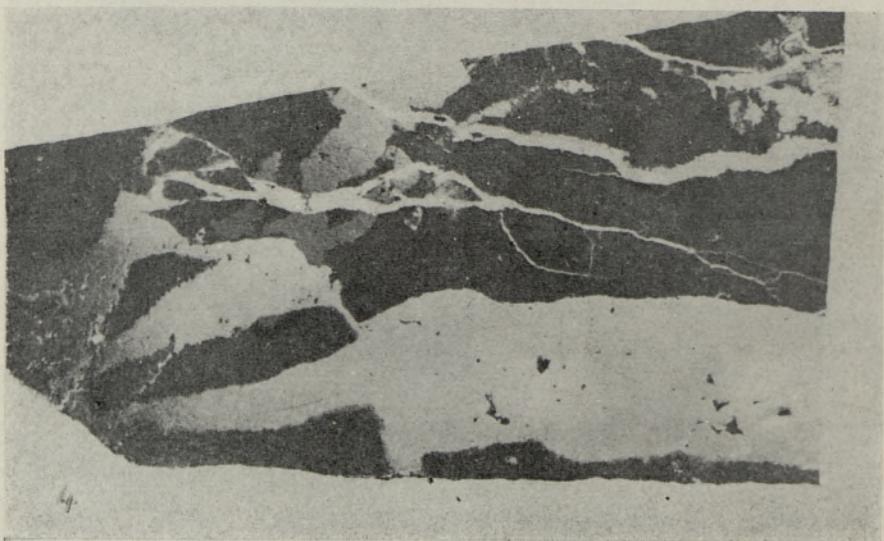
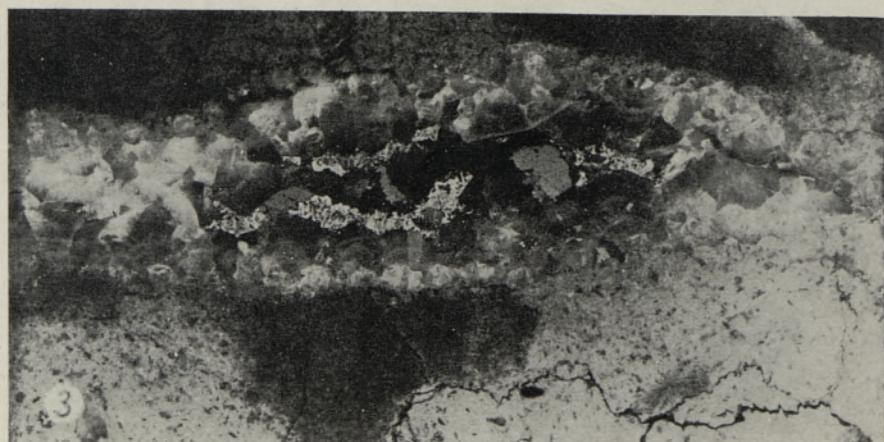
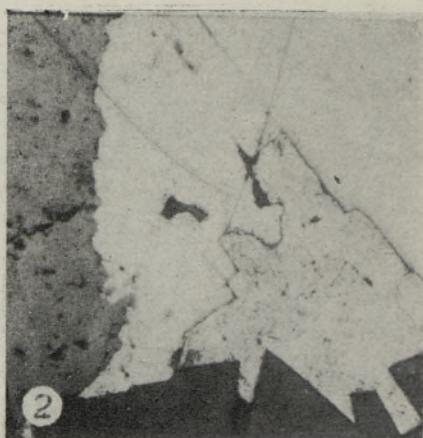


ТАБЛИЦА IV







Изучение симметрично-полосчатых прожилков в карьере Кунда-Ару показывает, что на стенках трещин сначала отложились полоски микрокристаллического пирита, затем мощная полоса кальцита, центральные же части прожилков сложены сфалеритом, галенитом и, по всей вероятности, баритом. На такую последовательность отложения минералов в трещинах Северной Эстонии обратил внимание также Э. Мёльс (Möls, 1961). В другом случае установлено, что на стенках трещин из циркулирующих растворов отлагались пирит, марказит, халькопирит, галенит, сфалерит и кальцит, которые покрывают стенки крустификационным слоем толщиной 1—3 мм (табл. V, фиг. 1). Такие рудные прожилки пересекают брекчированные доломиты в Центральной и Северо-Восточной Эстонии (табл. V, фиг. 2, 3).

Исследования в окрестностях Вийвиконна и Сиргала показывают, что рудоносные и безрудные растворы проникали также в жилы песчаника. Из этих растворов выпадали сульфидные минералы, а также карбонаты, которые распространялись по всей породе и сцементировали зерна песчаника. Просочившиеся растворы, видимо, были щелочными, о чем свидетельствует коррозия кварцевых зерен песчаника (табл. IV, фиг. 1). Рудные прожилки, пересекающие жилы песчаника, содержат галенит, пирит, марказит, сфалерит, кальцит и доломит (табл. IV, фиг. 2) и образовались позднее жил песчаника. Исследование заполненных песчаником трещин-жил в Северо-Восточной Эстонии показало, что

ТАБЛИЦА IV

Фиг. 1. Цементная структура. Зерна кварца (черные) сцементированы пиритом (светло-серый) и частично корродированы. Полированный шлиф, $\times 20$. Средний ордовик, шахта № 8 в Йыхви.

Фиг. 2. Деталь рудного прожилка. Кристаллы кальцита (черные), сфалерита (темно-серые слева), пирита (серые) и галенита (светло-серые). Полированный шлиф, $\times 210$. Средний ордовик, Сиргала.

Фиг. 3. Симметричное строение рудного прожилка. На стенках трещины — кальцит с мелкими кристаллами пирита (светло-серая полоса). На кальците симметрично расположен пирит (светло-серый) и в центре — кальцит (черный) и сфалерит. Полированный шлиф, $\times 2$. Нижний ордовик, Кунда-Ару.

Фиг. 4. Жильная текстура. Агрегат галенита ранней рудной стадии (серый), пересечен прожилком пирита поздней стадии (белый). Полированный шлиф, $\times 3$. Средний ордовик, Вийвиконна.

ТАБЛИЦА V

Фиг. 1. Крустификационная текстура. На стенках трещины — мелкие кристаллы пирита, марказита, галенита (светлые пятна) и барит (радиально-лучистый). Штуф, $\times 5$. Средний ордовик, Сиргала.

Фиг. 2. Микросброс в брекчированном доломите. Обломок прорезан кальцитовыми прожилками. В тонких прожилках кальцита видны темные пятна галенита (черные). Штуф, $\times 6$. Средний ордовик, Вийвиконна.

Фиг. 3. Трещиноватая конкреция халцедона. Трещины заполнены сульфидными минералами. С поверхности халцедон подвергся разложению. Штуф, $\times 2$. Нижний силур, р. Навести.

ТАБЛИЦА VI

Фиг. 1. Сферические образования сфалерита (темно-серые) на белом доломите с изогнутыми гранями кристаллов (светло-серые). Нат. вел. Нижн. силур, р. Навести.

Фиг. 2. Сферическое образование сфалерита (радиально-лучистый агрегат) на кристаллах белого доломита. Полированный шлиф, $\times 3$. Нижний силур, р. Навести.

Фиг. 3. Натечно-колломорфный агрегат пирита. Отдельные агрегаты с поверхности сравнительно гладкие и не имеют признаков перекристаллизации. Нат. вел. Нижний силур, р. Навести.

рудные прожилки в них пересекаются между собой. Микроскопическим изучением установлено, что прожилки пирита, марказита прорезают агрегаты галенита и сфалерита (табл. IV, фиг. 4). Рудные прожилки, пересекающие агрегаты галенита, вероятно, образовались из рудных растворов, проникших в породу во время тектонических подвижек. Все эти признаки, указывающие на возрастные различия отложенных минеральных агрегатов, представляют интерес, так как позволяют проследить стадийный характер процесса рудопроявления.

Исследование полиметаллического рудопроявления показывает, что в Эстонской ССР встречаются следующие текстуры рудообразования: вкрапленная, симметрично-полосатая, жильная, крустификационная, кокардовая, натечно-колломорфная и друзовая.

Среди кристаллических пород нижнего протерозоя распространяются в основном вкрапленные, жильные и друзовые текстуры, причем нужно отметить, что друзовые образования здесь небольшие.

В тектонически трещиноватых зонах Северо-Восточной и Центральной Эстонии в карбонатных породах встречаются в основном все названные выше текстуры, но они не имеют одинакового распространения. Среди карбонатных пород среднего девона Центральной Эстонии пока установлено только незначительное рудопроявление в виде очень небольших друз и прожилков.

В генетическом отношении более сложными являются кокардовые текстуры. Последние в местонахождениях полиметаллического рудопроявления возникали, вероятно, путем обрастания обломков брекчии выделившимися из рудообразующих растворов жильными и рудными минералами. В полостях вмещающей породы встречаются различные почковидные, гроздевидные, сферические и полусферические рудные образования (табл. VI, фиг. 1—3). Морфологические особенности этих рудных образований свидетельствуют, по-видимому, о том, что они возникли из коллоидных растворов. Образование сферических поверхностей представляет собой характерное свойство гелей и обусловлено явлениями поверхностного натяжения жидких или полужидких масс, вызванными стремлением вещества принять шарообразную форму с наименьшей поверхностью.

На табл. VI, фиг. 1, 2 почковидный агрегат сфалерита с поверхности покрыт гранями кристаллов и в разрезе имеет радиально-лучистое строение. В верхней части этот агрегат имеет концентрически-зональное строение (черные зоны — тонкодисперсный или скрытокристаллический сфалерит; светло-серые зоны — более грубозернистый сфалерит радиально-лучистого строения).

Обычно перекристаллизация коллоидных осадков в гидротермальных месторождениях протекает настолько интенсивно, что на месте гелей образуются зернистые агрегаты. В окрестностях Выхма и Сиргала эти рудные образования, видимо, не подверглись еще сколько-нибудь значительной перекристаллизации и поэтому у сферических образований ясно выступает радиально-лучистое строение (табл. VI, фиг. 2).

Исследование минеральных агрегатов показывает, что при дальнейшей кристаллизации минералов из коллоидных растворов, заключенных в образовавшихся полостях и трещинах, концентрация их компонентов постепенно уменьшалась, в связи с чем образовались более крупные кристаллические минеральные агрегаты. Под конец, когда растворы стали слабоконцентрированными, из них выпали хорошо ограненные и относительно крупные кристаллы (2 см), которые выросли на стенки пустот породы.

Согласно классификации текстур руд, созданной А. Бетехтиным (1937), С. Вахромеевым (1956) и др., вышеназванные текстуры рудопроявления характерны для гидротермальных рудных месторождений, и поэтому можно полагать, что полиметаллическое рудопроявление в Эстонии имеет также гидротермальный характер.

По данным микроскопических исследований, в Эстонии в зонах тектонической трещиноватости из рудных минералов встречаются пирит, марказит, галенит и сфалерит. Кроме того, присутствуют еще как второстепенные минералы арсенопирит, халькопирит, барит, кварц, кальцит, доломит, целестин, сидерит и анкерит. Последние три минерала встречены автором только в некоторых буровых скважинах Центральной Эстонии.

При изучении минералогического состава, а также текстурных особенностей микроскопическим методом можно выделить следующие минеральные парагенетические ассоциации, отвечающие последовательным стадиям минералообразования:

- 1) пирротин-пиритовую, в докембрийских кристаллических породах;
- 2) пирит-галенит-сфалеритовую, в докембрийских, ордовикских и силурийских породах;
- 3) пирит-марказит-галенит-сфалерит-кальцит-доломитовую, в ордовикских и силурийских породах.

Наиболее ранняя, пирротин-пиритовая минеральная ассоциация содержит незначительную примесь халькопирита и, возможно, пентландита. Эта минеральная ассоциация распространяется в докембрийских породах в Ульясте.

Вторая ассоциация — пирит-галенит-сфалеритовая, также встречающаяся в докембрийских породах, очень редко содержит халькопирит. В Центральной и Северо-Восточной Эстонии среди карбонатных пород палеозоя пирит-галенит-сфалеритовая ассоциация является наиболее ранней и характеризуется переменным количественным соотношением рудных минералов, причем следует отметить, что халькопирит в этой ассоциации отсутствует. В Северо-Восточной Эстонии, в Вийвиконна и Сиргала, в этой минеральной ассоциации между обломками доломита часто встречаются кальцит, доломит и барит, образовавшиеся в более позднее время. Минеральная ассоциация, сложенная пиритом, марказитом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом, кальцитом и доломитом, относится к третьей стадии гидротермальных образований. Она распространена среди палеозойских карбонатных пород и образует крустификационные текстуры на стенках трещин. Халькопирит, арсенопирит и барит присутствуют здесь в подчиненных или резко подчиненных количествах. Мелкие кристаллы развиты также в кавернах, где они покрывают крупные минеральные агрегаты пирита, галенита и сфалерита, которые образовались уже раньше среди карбонатных пород ордовика и силура. Кроме того, эта минеральная ассоциация развита в кавернах, где слой кристаллов белого доломита отсутствует. В качестве второстепенных или малораспространенных минералов эти агрегаты содержат доломит и кальцит. Пирит-марказитовая ассоциация распространена главным образом в виде прожидок в брекчированных доломитах Северо-Восточной и Центральной Эстонии, где они пересекают минеральные агрегаты ранней стадии рудоотложения.

На основе изложенного выше можно полагать, что процесс рудоотложения в зонах тектонической трещиноватости в Северо-Восточной и Центральной Эстонии протекал, по всей вероятности, в три стадии (см. таблицу).

Стадия минерало-образования	Минеральные ассоциации	Второстепенные минералы	
		сульфиды и сульфаты	карбонаты и окислы
I	Пирротин-пиритовая	Халькопирит Пентландит?	Кварц Кальцит
II	Пирит-галенит-сфалеритовая	Барит	Кальцит Доломит
III	Пирит-марказит-галенит-сфалерит-кальцит-доломитовая	Халькопирит Арсенопирит Барит	Кальцит Доломит

Изучение текстурных особенностей рудных образований рудопроявления в тектонически нарушенных зонах Северо-Восточной и Центральной Эстонии позволяет сделать некоторые выводы о процессе их формирования.

1. Рудные минералы осаждались из рудоносных растворов в пустотах гнейсов, мраморов докембрия и карбонатных пород ордовикского и силурийского возраста. Об этом свидетельствуют повсеместно встречающиеся в полостях растворения друзовые текстуры сульфидных минералов, а также брекчиевидные и кокардовые текстуры. Последовательность нарастания друг на друга белого крупнозернистого доломита, пирита, галенита, сфалерита и чередование тонких слоев пирита и доломита указывает на то, что заполнение пустот минералами происходило из растворов, состав которых, очевидно, менялся во времени.

Почковидные поверхности агрегатов пирита и сфалерита показывают, что они возникли из коллоидных растворов, а наличие трещин усыхания в агрегатах позволяет предполагать, что эти минералы претерпели дерекристаллизацию.

2. В результате последующих тектонических подвижек ранее образовавшиеся брекчии и связанные с ними рудные скопления пересечены жилами и прожилками новой стадии минерализации. В последних присутствуют пирит, марказит, халькопирит, галенит и сфалерит. В открытых трещинах эти минералы образуют кристификационные текстуры.

Отмеченные текстурные особенности руд позволяют высказать мнение, что руды имеют эпигенетический характер и образовались из гипогенных рудоносных растворов, которые циркулировали в кристаллическом фундаменте и в осадочном чехле.

Исследования показали, что процесс рудоотложения протекал в три стадии. Тектонические подвижки предшествовали каждому новому поступлению рудоносных растворов или сопровождали его, вследствие чего новые минеральные ассоциации покрывают более ранние.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г., 1937. Классификация текстур и структур руд, М.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлуи Т. Н., 1964. Структурно-тектурные особенности эндогенных руд, М.
- Вансович и Лемон, 1828. О разведках свинцовых приисков, произведенных в 1803 г. в Лифляндской губернии, в Феллинском уезде, Горн. журн., IX.
- Вахромеев С. А., 1956. Руководство по минераграфии, Иркутск.
- Вахер Р. М., Кууспалу Т. И., Пуура В. А., Эрисалу Э. К., 1964. О геологическом положении сульфидных рудопроявлений в районе Ульясте, Литология палеозойских отложений Эстонии, Таллин.
- Газизов М. С., 1958. К вопросу о морфологии и происхождении глубинного карста в Прибалтийском сланцевом бассейне. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, II.
- Газизов М. С., 1962. Сульфидные минералы, связанные с карстом на Эстонском сланцевом месторождении, Специальные вопросы карстования, М.
- Пальмер Х. Г., 1960. Закономерности полиметаллического оруденения на территории Эстонской ССР, Киев.
- Пальмер Х. Г., Иоханнес Э. Я., 1964. О некоторых микроэлементах в сульфидных минералах Эстонии, Литология палеозойских отложений Эстонии, Таллин.
- Пальмер Х. Г., 1966. О тектоническом нарушении в районе Выхма (Центральная Эстония), Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2.
- Mõls E. J., 1961. Eesti aluspõhja lõhede geneesist, ENSV TA Loodusuurijate Selts, Tartu.

*Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
8/XII 1966

H. PALMRE

PLII- JA TSINGIMAAGI ILMUNGI TEKSTUURILISED ISEÄRASUSED
EESTI NSV-S

Käesolevas artiklis antakse esmakordselt lühike ülevaade Eesti NSV-s polümetallilisel maagistumisel kujunenud plii- ja tsingimaagi tekstuuriidest, mis on tekkinud aluskorra ja aluspõhja kivimite poorides, kavernides ja lõhedes. Esinevad hajutatud, soonelised, sümmeetriliselt vöödilised, koorikulised, tärnjad, bretšalised, drusilised ja kollomorfised tekstuuriid. Viimaste levik on võrdlemisi laialdane, mis viitab sellele, et aluspõhja kivimeis on tsirkuleerinud kolloidsed lahused. Üldtunnustatud arvamuse alusel esinevad kõik nimetatud maagitekstuuriid hüdrotermiliselt tekkinud polümetallilise maagi leiukohtades. Võib arvata, et Eesti NSV-s esinev polümetalliline maagistumine on samuti hüdrotermalse iseloomuga ning maagid on tekkinud hüpogeensest maake kandvatest lahustest, mis tsirkuleerisid nii kristalses aluskorras kui ka settekivimilises kompleksis. Uurimine näitas, et maagistumine kulges kolme staadiumi vältel. Tektooniliste liikumistega kaasnenud maake kandvatest lahustest settisid pürroitiin-püriidi, püriit-galeniiit-sfaleriidi, püriit-markasiit-kalkopüriit-galeniiit-sfaleriidi assotsiatsioonid, kusjuures iga uus neist kattis varem settinud mineraalide assotsiatsiooni.

H. PALMRE

ÜBER DIE TEXTUREN DER BLEI-ZINKERZEERSCHINUNGEN
IN DER ESTNISCHEN SSR

Im vorliegenden Artikel wird erstmalig eine kurze Übersicht über die Texturen der Blei-Zinkerze gegeben, welche in den Poren, Kavernen und Spalten des Nebengesteines vorkommen.

Mittels mineralogischer Untersuchungen sind folgende Texturen aufgeklärt worden: zerstreute, gangartige, brekzienartige, drusige und Krustetexturen. Es kommen auch sphärische Texturen vor, besonders bei den Zinkblenden und Pyriten, wodurch bestätigt wird, daß sie aus kolloiden Lösungen entstanden sind.

Mittels Untersuchungen ist es auch festgestellt worden, daß die Blei-Zinkerze in der Estnischen SSR epigenetisch aus schwach konzentrierten Lösungen in drei Stadien entstanden.

М. РУБЕЛЬ, Т. МОДЗАЛЕВСКАЯ

НОВЫЕ СИЛУРИЙСКИЕ БРАХИОПОДЫ СЕМЕЙСТВА АТНУРИДИДАЕ

При изучении силурийских брахиопод Эстонии и Подолии авторы обнаружили, что широко распространенный вид *Protathyris didyma* (Dalman) по внутреннему строению неоднороден и состоит из нескольких самостоятельных видов. В результате соответствующей ревизии в данной статье описываются в качестве новых один род и два вида.

Для выяснения распространения новых таксонов авторами использованы, кроме эстонского и подольского материала, также материалы из других регионов Советского Союза.

Авторы статьи весьма признательны исследователям, представившим свои коллекции для изучения или помогавшим различными советами: О. И. Никифоровой из ВСЕГЕИ (коллекции с Новой Земли, Вайгача, Средней Азии, западного склона Урала, Кузнецкого бассейна), Д. Кальо, Р. Мяннилю и Х. Нестору из Института геологии АН ЭССР (коллекции с о-ва Готланд).

Из музейных материалов изучены оригиналы П. С. Лазуткина (1936) и Ф. Н. Чернышева (1885) и рабочая коллекция Ф. Шмидта (Schmidt, 1858). Типы *Terebratula? didyma* Dalman, 1828 изучены В. Яануссоном (V. Jaanusson, Uppsala Universitet), любезно приславшим и топотипические экземпляры этого вида.

Фотографии выполнены М. Рубелем (табл. I, II) и в фотолаборатории ВСЕГЕИ (табл. III, IV).

Описанные в статье экземпляры хранятся в Геологическом музее АН ЭССР (г. Таллин; каталоговые номера с буквами Вг) и в Центральном геологическом музее им. Ф. Н. Чернышева (г. Ленинград; коллекция № 9742).

О П И С А Н И Е

ОТРЯД SPIRIFERIDA
ПОДОТРЯД АТНУРИДИДИНА
НАДСЕМЕЙСТВО АТНУРИДАСЕА М'СОУ, 1844
СЕМЕЙСТВО АТНУРИДИДАЕ М'СОУ, 1844
ПОДСЕМЕЙСТВО ПРОТАТНУРИДИНАЕ ВУСОТ,
JOHNSON ET STATON, 1964

Род *Didymothyris* Rubel et T. Modzalevskaia, gen. nov.*

Типовой вид. *Terebratula? didyma* Dalman (1828, стр. 62, табл. VI, фиг. 7) = *D. didyma*.

Диагноз. Неравномерно двояковыпуклая раковина с высокой брюшной макушкой и гипотиридным ножным отверстием. В задней части дельтириальной полости своеобразная структура в виде ножной опоры. Отпечатки дидукторов и аддукторов расположены перед дель-

* Родовое название от *didymos* (греч.) — двойное и *thuris* — маленькое отверстие.

тириальной полостью. Аддукторное поле спинной створки узкое, разделено в середине низким валиком, не достигающим до кардиналнума. Югум состоит из двух пластин, соединяющихся в центре раковины в виде седла, и отростка с раздваивающимися ветвями между первыми оборотами спиралей.

Замечания и сравнение. Р. Козловский (Kozlowski, 1929) выделил на основе нового вида *Protathyris praecursor* из борщовского и чортковского горизонтов Подолии новый род. Ему было известно внутреннее строение двух видов: *P. praecursor* и *P. didyma*. При описании последнего им использованы экземпляры только из скальского горизонта Подолии. Судя по литературе, формы *P. didyma*, соответствующие описанию Р. Козловского, найдены также в разрезах Кузнецкого бассейна (Лазуткин, 1936); Новой Земли и Вайгача (Чернышев и Яковлев, 1898), западного склона Приполярного Урала (Чернышев, 1885), Средней Азии и в малиновецком горизонте Подолии (Никифорова, 1937, 1954).

Изучение «*Protathyris didyma* (Dalman)» из вышеуказанных местонахождений показало, что более древние представители (например, экземпляры из малиновецкого горизонта Подолии), несмотря на исключительно большое внешнее сходство, отличаются от стратиграфически более высоких (например, экземпляры из скальского горизонта того же региона) строением примакущей части брюшной створки, а также, возможно, более примитивным строением югума. Примитивность югума первых по сравнению со вторыми (у которых югум построен по типу *Protathyris praecursor*) может проявляться в отсутствии некоторых деталей строения его, однако основываться на этом полностью нельзя из-за их плохой сохранности внутри раковины. Новое родовое название *Didymothyris* предлагается прежде всего для тех древних представителей «*P. didyma*», которые имеют хорошо выраженную ножную опору. Точный номенклатурный статус более молодых представителей «*P. didyma*» остается открытым (см. стр. 14).

Didymothyris, являясь одним из наиболее древних родов семейства Athyrididae, отличается от *Protathyris*, а также от всех других родов данного семейства своеобразной ножной опорой в брюшной створке (см. табл. I, фиг. 1, 2, 4).

От рода *Buchanathyris* Talent (1956, стр. 36), имеющего простой югум, новый род отличается присутствием ножной опоры и сдвинутым вперед югальным седлом.

Видовой состав и распространение. По изученному нами материалу в состав рода *Didymothyris* включаются три нижеописанных вида, распространенных в венлоке и лудлове о-ва Готланд, Эстонии, Подолии, Новой Земли, Вайгача и западного склона Приполярного Урала.

Didymothyris didyma (Dalman, 1828)

Табл. I, фиг. 1—13; табл. III, фиг. 1—20; рис. 1

1828. *Terebratula? didyma* — Dalman, стр. 62, табл. VI, фиг. 7.
 1837. *Atrypa didyma* — Hisinger, стр. 77, табл. XXII, фиг. 7.
 1858. *Spirigerina didyma* (pars) — Schmidt, стр. 210.
 1860. *Spirigerina didyma* — Lindström, стр. 361.
 1954. *Protathyris didyma* (pars) — Никифорова, стр. 159.
 non 1898. *Meristina didyma* — Венюков, стр. 142, табл. I, фиг. 19; табл. IV, фиг. 2, 3, 9.
 non 1936. *Protathyris didyma* — Лазуткин, стр. 47, табл. III, фиг. 14—33.
 non 1937. *Protathyris didyma* — Никифорова, стр. 61, табл. XIII, фиг. 6—7; 8—9; 10, 11.

Топотипическая серия. В письме от января 1967 г. В. Януссон сообщает следующее: найти экземпляр *Terebratula ? didyma* (см. синонимику), по-видимому, невозможно. Рисунок *Atrypa didyma* (см. синонимику) представляет собой, наверно, копию первоначального рисунка В. Далмана. Большинство видов В. Далмана, установленных на материале о-ва Готланд, основывается на коллекциях В. Хизингера. Хотя по поводу вида *Terebratula ? didyma* В. Далман этого не отметил, можно предполагать, что и этот вид установлен на материалах из готландской коллекции В. Хизингера. Так как весь хизингеровский материал *Atrypa didyma* происходит только из обнажения Эстергарн, то экземпляры с этого обнажения можно считать топотипическими.

Для определения *D. didyma* использована топотипическая серия из коллекции П. Клеве (P. T. Cleve) с 1863 г.

О п и с а н и е. Раковина от мелких до крупных размеров для рода, двояковыпуклая, гладкая. Брюшная створка длиннее спинной, с притупленной загнутой макушкой. Синус развит на обеих створках. На брюшной створке он начинается от примакушечной части и ограничен с боков двумя продольными складками, соответствующими на спинной створке бокам срединного возвышения. Последнее развито в передней половине раковины и несет срединную борозду (спинной синус). Очертание раковины субпентагональное, передний край прямой или с маленькими выемками над синусами. Замочная линия изогнута несколько вентрально; передняя комиссура парасулькатна* (если исключить из рассмотрения спинную борозду). Наибольшая толщина раковины приурочена к примакушечной части. Брюшная макушка высокая, загнутая, не прижата к спинной створке. Арея маленькая, треугольная, вогнутая, от орто- до анаклинной (в зависимости от стадии роста раковины), почти целиком занята треугольным дельтириумом. Последний по краям закрыт дельтидиальными пластинами — гипотиридный. В основании дельтириума входит спинная макушка.

Поверхность створок гладкая, с тонкими концентрическими линиями нарастания, образующими у старческих экземпляров уступы.

Раковинное вещество волокнистое.

Внутреннее строение. Макушка брюшной створки заполнена своеобразной ножной опорой, состоящей из двух искривленных пластинок, образованных вторичным раковинным веществом. Они прикреплены к зубным пластинам и соприкасаются в центре. Ножная опора разделяет заднюю часть дельтириальной полости на три части и, по-видимому, служила для прикрепления ножных мускулов. Зубы крючкообразные (табл. I, фиг. 3), поддерживаются длинными зубными пластинами. Последние ограничивают дельтириальную полость, дно которой несколько приподнято относительно остальной внутренней поверхности створки. Мускульное поле находится перед дельтириальной полостью. Отпечатки аддукторов узкие, разделены пополам тонким валиком и ограничены с боков более толстыми валиками. По бокам их остается неровная поверхность, которая, возможно, представляет собой отпечатки дидукторов (табл. I, фиг. 1). Отпечатки брюшных мантийных сосудов слабо выражены. Система мантийных сосудов, по-видимому, состоит из двух главных вентральных стволов, проходящих от мускуль-

* В статье использована в основном терминология брахиопод, предложенная Г. Безносовой и Ф. Журавлевой (1965), за исключением типа передней комиссуры (там же, рис. 118 и соответствующие тексты), где местами переименованы термины «брюшная» и «спинная» (ср., напр., Williams and Rowell, 1965, рис. 65 и стр. 149).

ного поля вдоль синуса, и пары веерообразно расходящихся дополнительных сосудов.

Кардиналиум (рис. 1) состоит из цельной пластины, которая прикрепляется к бокам внутренней полости макушки. В середине кардиналиума находится вогнутая внутренняя замочная пластина, разделенная пополам низким срединным валиком и продырявленная у верхушки висцеральным фораменом. Между внутренней и внешними замочными пластинами располагаются круральные основания. Внешний край замочных пластин более толстый и образует внутренние прямочные ребра для удлиненных зубных ямок. Последние закрыты со стороны макушки пластинчатыми прямочными ребрами, между которыми и замочной линией остаются маленькие добавочные ямки для соответствующих выступов замочного края брюшной створки. Мускульное поле в виде удлиненных и узких отпечатков аддукторов, разделенных низким валиком.

Ручной аппарат представлен двумя правильными конусами спиралей, направленными вершинами к бокам раковины и имеющими 7—10 оборотов каждый. Югум состоит из двух пластин, идущих с первого оборота вентрально, и имеет расширенное и сдвинутое вперед седло в центре раковины (табл. I, фиг. 8). В пришлифовках обнаружен отросток с двумя ветвями между первыми оборотами спиралей.

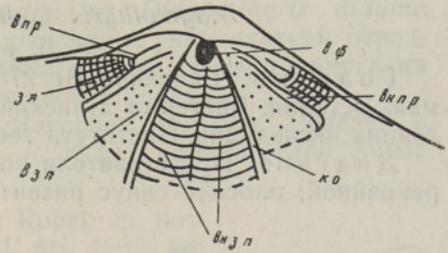


Рис. 1. Схема кардиналиума *Didymothyris didyma* по Br 2655:

внзп — внутренние замочные пластины; внпр — внутренние прямочные ребра; взп — внешние замочные пластины; внпр — внешние прямочные ребра; вф — висцеральный форамен; зя — зубные ямки; ко — круральные основания.

Размеры, мм

№	Длина бр./сп. створок	Наибольшая ширина	Толщина	Местонахождение
Br 2629	15,6/13,7	14,3	11,9	Унимяз, Эстония
Br 2633	15,1/13,4	13,4	10,4	" "
Br 2649	11,3/10,0	9,9	7,9	" "
Br 2696	14,8/12,2	11,4	11,2	Когула, Эстония
Br 2697	10,5/9,4	9,5	7,0	" "
Br 2698	8,4/7,6	8,2	5,7	" "
Br 2705	7,3/6,5	6,1	5,5	" "
Br 2706	20,7/17,2	17,6	16,0	Удувере, Эстония
Br 2626	14,2/12,6	11,4	10,5	Эстергарн, о-в Готланд
1/9742	10,6/9,3	9,0	8,0	Жванец, Подолия
2/9742	12,6/11,3	10,1	8,5	Пудловцы, Подолия

Сравнение. Данный вид отличается от других внешне сходных видов внутренним строением раковины.

Распространение. Слой Мульде, или Клинтеберг (обн. Фрэйел, по Hisinger, 1837) и Хемзе (обн. Эстергарн и Гругарнхувфуд) о-ва Готланд, горизонты Паадла (K₂, выше 40 обнажений о-ва Сааремаа), Каарма (K₁, обн. Асте) и, возможно, Яани (J₁, берег Яани и эрратические валуны Ориссааре) Эстонии; верхи малиновецкого горизонта (обнажение у сел Жванец, Пудловцы) Подолии; дурнаяюская свита западного склона Приполярного Урала, слой с *Rhynchospirina baylei* (Dav.) и *Lissatrypa linguata* (Buch) на Новой Земле и Вайгаче.

Didymothyris biohermica Rubel, sp. nov.

Табл. II, фиг. 11—20; рис. 2

Голотип. Раковина Вг 2758, каменоломня Ведрука о-ва Сааремаа, Эстония. Биогерма атлаской пачки горизонта Паадла (K₂A). Коллекция экспедиции Института геологии АН ЭССР 1959 г.

Диагноз. Представители рода *Didymothyris* с продольно-овальной раковиной; плоский синус развит только на брюшной створке.

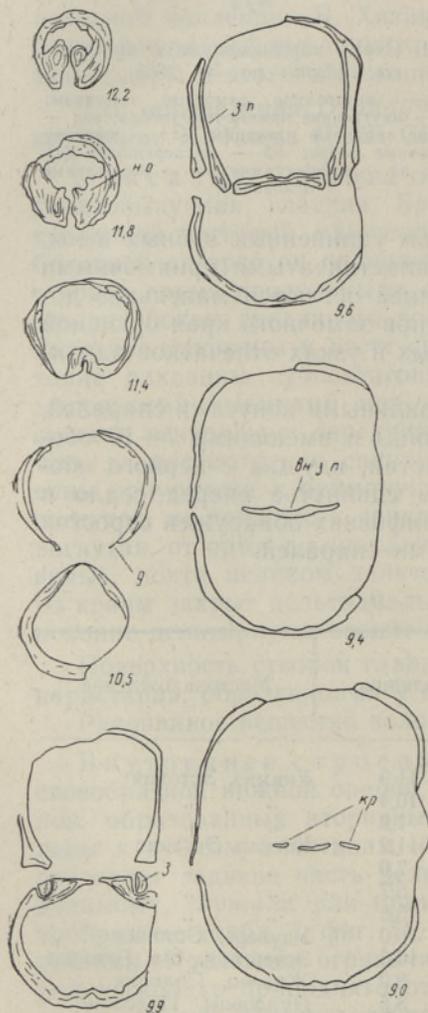
Описание. Раковина от средних до крупных размеров для рода, двояковыпуклая. Брюшная створка длиннее спинной, с загнутой макушкой. В передней части брюшной створки плоский синус, на спинной створке соответственно плоское возвышение. Очертание продольно-овальное, передний край прямой. Передняя комиссура унпликатная*, боковая — прямая, задняя — изогнута вентрально. Наибольшая толщина раковины приурочена к примакушечной части. Брюшная макушка высокая, не прижата к спинной створке. Брюшная аррея маленькая, треугольная, вогнутая, анаклинная, почти целиком занята дельтириумом. Дельтириум гипотиридный: по его краям развиты дельтидиальные пластины, в его основание входит спинная макушка.

Поверхность створок гладкая, с тонкими концентрическими линиями нарастания. Раковинное вещество волокнистое.

Внутреннее строение, изученное пришлифовками, существенно не отличается от такового и типового вида рода (рис. 2). Ручной аппарат не изучен.

Рис. 2. Последовательные пришлифовки примакушечной части раковины Вг 2556 *Didymothyris biohermica* (поперек смычной поверхности), горизонт Паадла, биогерма Рийумяги:

но — ножная опора; д — дельтириальные пластины; з — зубы; зп — зубные пластины; внзп — внутренние замочные пластины; к — круры.



Размеры, мм

№	Длина бр./сп. створок	Наибольшая ширина	Толщина	Местонахождение
Вг 2758	19,2/17,4	13,9	12,1	Ведрука, Эстония
Вг 2796	17,3/15,3	11,2	11,7	" "
Вг 2661	15,3/13,6	10,7	11,3	Селизе, Эстония

* См. замечание на стр. 6.

Сравнение. Новый вид отличается от *Didymothyris didyma* (Dalm.) более удлиненным очертанием раковины, уникликатной передней комиссурой, отражающей относительно слабое развитие синуса на брюшной и отсутствие последнего на спинной створках.

Распространение. Горизонты Яагараху (J₂; обн. Сепизе) и Паадла (в биогермах атлаской пачки — K₂A) Эстонии; слои Хемзе (обн. Этельхем) о-ва Готланд.

Didymothyris katriensis Rubel, sp. nov.

Табл. I, фиг. 14—17; табл. II, фиг. 1—10; рис. 3

1858 — *Spirigerina didyma* (pars) — Schmidt, стр. 210.

Голотип. Раковина Bг 2693, биогерма Катри о-ва Сааремаа, Эстония. Горизонт Паадла (K₂), коллекция экспедиции Института геологии АН ЭССР 1959 г.

Диагноз. Представители рода *Didymothyris* с округлым очертанием раковины, синус почти полностью отсутствует; брюшная макушка острая, без ареи.

Описание. Раковина средних размеров для рода, двояковыпуклая. Брюшная створка немного длиннее спинной, с загнутой короткой и острой макушкой. Синус и седло почти не выражены, только у самого переднего края комиссура слегка изогнута дорзально. Очертание округлое. Наибольшая толщина находится почти в центре раковины. Брюшная аррея не выражена. Дельтириум треугольный, закрыт по краям дельтириальными пластинами (гипотиридный) и у основания с притупленной спинной макушкой.

Поверхность створок гладкая, с тонкими концентрическими линиями нарастания, которые по краям раковины образуют отчетливые уступы.

Раковинное вещество волокнистое.

Внутреннее строение, изученное пришлифовками (рис. 3), существенно не отличается от такового у типового вида рода; только ножная опора тоньше. Ручной аппарат не изучен.

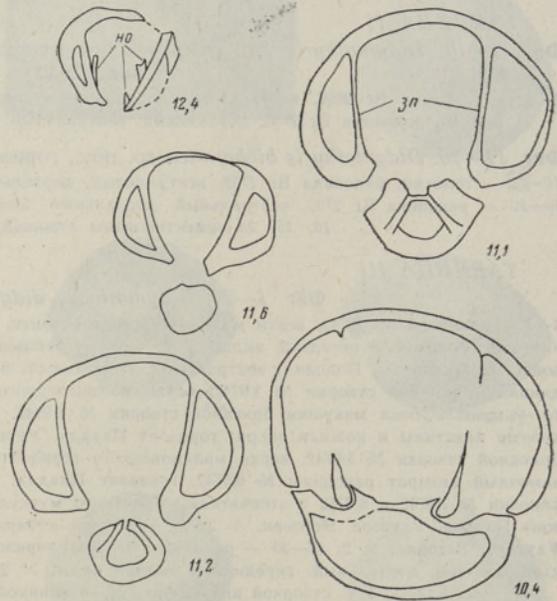


Рис. 3. Последовательные шлифовки примакущечной части раковины Bг 2557 *Didymothyris katriensis* (поперек смычной поверхности), горизонт Паадла, биогерма Катри (обозначения согласно рис. 2).

Размеры, мм

№	Длина бр./сп. створок	Наибольшая ширина	Толщина	Местонахождение
Bг 2693	15,6/14,0	14,9	12,8	Катри, Эстония
Bг 2692	14,3/13,1	11,9	11,6	" "
Bг 2694	12,8/11,9	12,6	7,9	" "
Bг 2695	8,4/7,7	8,6	4,3	" "

Сравнение. Новый вид отличается от предыдущих видов рода почти полным отсутствием синуса на обеих створках, округлым очертанием, а также шаровидной формой раковины. Брюшная макушка относительно короткая, арча отчетливо не выражена. Ножная опора тоньше, что, наверно, связывается с относительно короткой макушкой.

Распространение. Верхи горизонта Паадла (K_2), только в биогерме Катри о-ва Сааремаа, Эстония.

ТАБЛИЦА I

Фиг. 1—13. *Didymothyris didyma* (Dalman)

1 — внутреннее строение брюшной створки Вг 2584, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 3$; 2 — то же брюшной створки Вг 2756, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 3$; 3 — дорзальный вид на макушку брюшной створки Вг 2733, слон Хемзе, Эстергару, о-в Готланд, $\times 3$; 4 — задний вид ядра Вг 2628 со следом ножной опоры, горизонт Каарма, Асге, Эстония, $\times 3$; 5 — внутреннее строение спинной створки Вг 2708, горизонт Паадла, Когула, Эстония, $\times 3$; 6, 7 — кардиналиум спинных створок Вг 2652 и 2655, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 3$; 8 — югом раковины Вг 2707, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 2$; 9—13 — раковина Вг 2629, горизонт Паадла, Унимяэ, Эстония; вентральный, дорзальный, боковой, задний и передний виды, $\times 2$.

Фиг. 14—17. *Didymothyris katriensis* sp. nov.

раковина Вг 2624, верхи горизонта Паадла, Катри, Эстония; вентральный, дорзальный, задний и передний виды, $\times 2$. Фиг. 13 и 17 ориентированы спинной створкой вниз.

ТАБЛИЦА II

Фиг. 1—10. *Didymothyris katriensis* sp. nov., верхи горизонта Паадла, Катри, Эстония; $\times 2$.

1—5 — раковина Вг 2692, вентральный, дорзальный, боковой, передний и задний виды; 6—10 — голотип, раковина Вг 2758, дорзальный, вентральный, боковой, задний и передний виды.

Фиг. 11—20. *Didymothyris biohermica* sp. nov., горизонт Паадла, Ведрука, Эстония; $\times 2$.

11—15 — голотип, раковина Вг 2758, вентральный, дорзальный, задний, боковой и передний виды; 16—20 — раковина Вг 2795, вентральный, дорзальный, боковой, задний и передний виды. Фиг. 4, 10, 15, 20 ориентированы спинной створкой вниз.

ТАБЛИЦА III

Фиг. 1—20. *Didymothyris didyma* (Dalman)

1—4 — раковина № 1/9742, верхи малиновецкого горизонта, с. Жванец, Подолия; вентральный, дорзальный, боковой и передний виды, $\times 2$; 5—8 — раковина № 2/9742, верхи малиновецкого горизонта, с. Пудловцы, Подолия; вентральный, дорзальный, боковой и передний виды, $\times 2$; 9 — кардиналиум спинной створки № 3/9742, верхи малиновецкого горизонта, с. Жванец, Подолия, $\times 5$; 10 — шлифовка макушки брюшной створки № 4/9742, на шлифованной поверхности видны зубные пластины и ножная опора; горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 4$; 11 — ножная опора брюшной створки № 5/9742, верхи малиновецкого горизонта, р. Смотров, Подолия, $\times 5$; 12, 13 — замочный аппарат раковины № 6/9742, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 3$; 14, 15 — ядра раковин № 7/9742 и 8/9742 с отпечатками брюшного мускульного поля и мантийных сосудов; горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 2$; 16 — ручной аппарат раковины № 9/9742, горизонт Паадла, Удувере, Эстония, $\times 2$; 17—20 — раковина Вг 2696, горизонт Паадла, Когула, Эстония; вентральный, боковой, дорзальный, передний и задний виды, $\times 2$. Фиг. 4 и 8 ориентированы спинной створкой вверх, фиг. 20 — спинной створкой вниз.

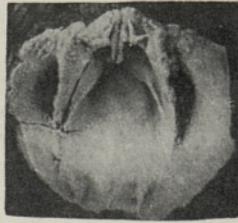
ТАБЛИЦА IV

Фиг. 1—18. *Didymothyris ? canaliculata* (Wienjukow)

1—4 — раковина № 10/9742, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия; вентральный, дорзальный, боковой и передний виды, $\times 2$; 5—8 — раковина № 11/9742, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия; вентральный, дорзальный, боковой и передний виды, $\times 2$; 9 — ядро спинной створки № 12/9742 с мантийными сосудами, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 2$. 10 — ядро брюшной створки № 13/9742 с мантийными сосудами, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 2$; 11 — кардиналиум спинной створки № 14/9742, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 5$; 12 — дорзальный вид на брюшную макушку раковины № 15/9742, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 6$; 13, 14 — вентральный и дорзальный виды на ядро № 16/9742, интопармская свита, руч. Кейжо-Шор, поднятие Чернова, западный склон Урала, $\times 2$; 15 — остатки конуса спирали раковины № 17/9742, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 2$; 16 — внешняя поверхность раковины № 18/9742 с линиями нарастания, скальский горизонт, с. Беловцы, Подолия, $\times 3$; 17 — кардиналиум спинной створки № 19/9742, скальский горизонт, села Геловцы и Окопы, Подолия, $\times 6$; 18 — дорзальный вид на макушку брюшной створки № 20/9742 с сеткой, поддерживающей дельтириальную пластину. Фиг. 4 и 8 ориентированы спинной створкой вверх.



1



2



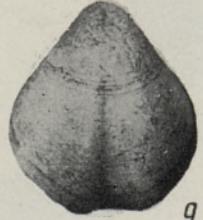
8



5



3



9



4



10



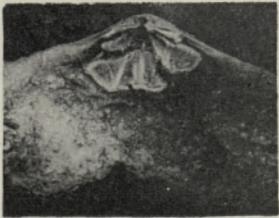
6



12



11



7



13



14



17



16



15

ТАБЛИЦА II



1



6



7



2



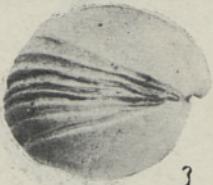
9



8



10



3



11



13



14



4



12



15



5



18



16



17



19



20



1



2



3



4



5



6



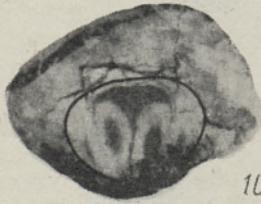
7



8



9



10



11



12



13



14



15



16



17



18



21



19



20



1



2



3



4



5



6



7



8



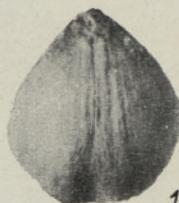
9



10



11



13



14



12



17



15



16



18

Didymothyris ? *canaliculata* (Wenjukow, 1899)

Табл. IV, фиг. 1—18; рис. 4, 5

1885. *Meristella didyma* — Чернышев, стр. 33, табл. IV, фиг. 59—61.
 1898. *Whitfieldella didyma* — Чернышев и Яковлев, стр. 354, табл. II, фиг. 9—14; табл. III, фиг. 1—19.
 1899. *Meristella canaliculata* — Венюков, стр. 143, табл. VII, фиг. 21.
 1906. *Meristella canaliculata* — Siemiradzki, стр. 179, табл. VI, фиг. 24—26.
 1906. *Stringocephalus bohemicus* — Siemiradzki, стр. 177, табл. VI, фиг. 27.
 1929. *Protathyris didyma* — Kozłowski, стр. 227, табл. XII, фиг. 28—40.
 1954. *Protathyris didyma* (pars) — Никифорова, стр. 159, табл. XVIII, фиг. 5.

Голотип (через монотипию). Раковина, изображенная П. Венюковым (1899) на табл. VII, фиг. 21; скальский горизонт, Завалье, Подолия.

Описание. Раковина средних размеров, двояковыпуклая, гладкая; брюшная створка длиннее спинной. Очертание от продольно-овального до субпентагонального. Наибольшая толщина приурочена к задней половине раковины. Брюшная макушка высокая, острая, загнутая; на дорзальной стороне ее располагается маленькая вогнутая арча. Большая часть последней занята треугольным дельтирием, имеющим по краям дельтириальные пластины (гипотиридный дельтириум). Апикальная часть дельтириума закрыта вогнутой дельтириальной пластиной (ножной воротничок). Синус узкий, не всегда развит на обеих створках. Передняя часть спинной створки несет маленькое возвышение со слабо выраженной срединной бороздой.

Поверхность створок гладкая, покрыта только концентрическими линиями нарастания.

Раковинное вещество волокнистое.

Внутреннее строение. Зубные пластины тонкие, высокие; зубы острые, изогнутые внутрь дельтирия. Брюшное мускульное поле маленькое, располагается перед дельтириальной полостью и доходит до 1/3 длины створки. На нем хорошо видны пара аддукторных отпечатков, разделенных низким валиком; по краям их расположены слабо выраженные отпечатки дидукторов.

Кардиналиум состоит из цельной, в апикальной части продырявленной висцеральной фораменом пластины (табл. IV, фиг. 11, 17). Вдоль середины спинной створки прослеживается низкий срединный валик, доходящий до апикальной части створки.

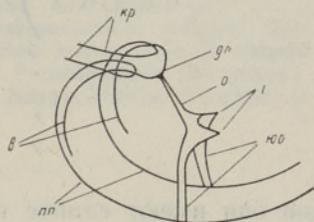


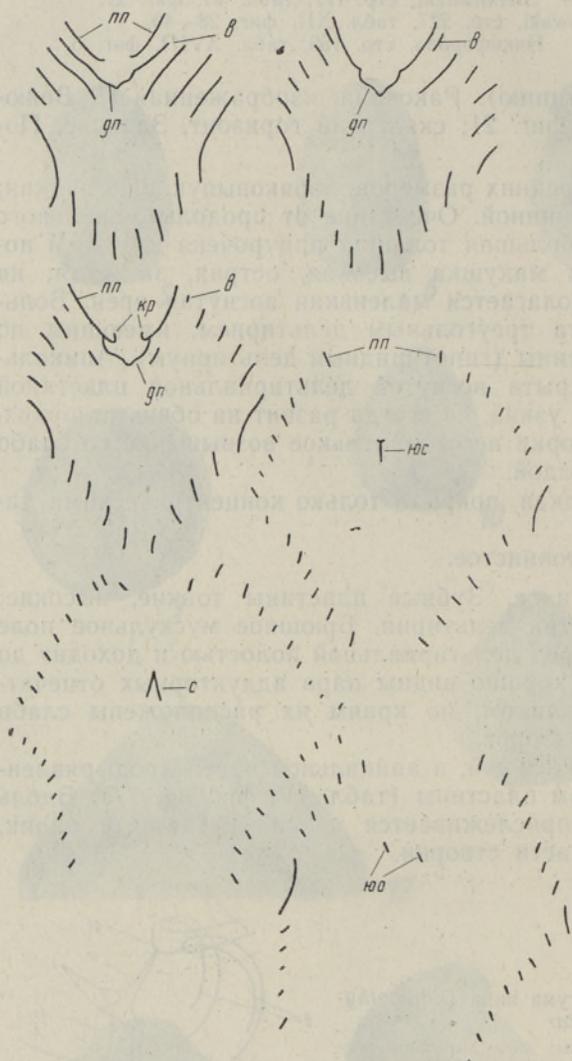
Рис. 4. Реконструкция строения югума вида *Didymothyris* ? *canaliculata*:

кр — кривизны; гп — первичные пластины; юо — югальные отступки; юс — югальный отросток (ствол); с — седло; дп — дугообразная пластина; в — ветви дугообразной пластины.

Размеры, мм

№	Длина бр./сп. створок	Наибольшая ширина	Толщина	Местонахождение
10/9742	16,0/13,4	12,4	12,5	с. Беловцы, Подолия
11/9742	13,4/10,3	9,5	10,1	„ „

Ручной аппарат имеет два неправильных конуса спиралей (до 12 оборотов каждый), вершины которых направлены к бокам раковины. Югум состоит из пластин (двух отростков), направленных с первого оборота в центр раковины, где они расширяются и соединяются сзади в югальное седло. От раздвоенного седла отходит югальный отросток, к которому прикрепляется дугообразная пластина с двумя межоборотными ветвями.



Сравнение. Описанный вид отличается от внешне сходного вида *Didymothyris didyma* более острой брюшной макушкой с отчетливо выраженной дельтириальной пластиной, слабее проявленными синусами и более унипликатной комиссурой.

Замечания. Из-за отсутствия настоящей ножной опоры описанный вид относится к роду *Didymothyris* условно (см. также стр. 4). Возможно, что реликтом ножной опоры является низкая короткая септа, поддерживающая дельтириальную пластину. Эта септа обнаруживается весьма редко (из 50 шлифовок она видна лишь на 5) и в основном у взрослых экземпляров.

Рассматривая связь между ножной опорой и дельтириальной пластиной, можно предположить, что у описанных здесь ви-

Рис. 5. Последовательные шлифовки примакушечной части раковины № 21/9742 *Didymothyris? canaliculata* (параллельно смычной поверхности) (обозначения согласно рис. 4).

дов они имеют единое происхождение. Но возможна и другая интерпретация: появление их связано только с высокой макушкой брюшной створки (гипотиридным дельтирием), т. е. названные структуры являются лишь аналогичными. До получения дополнительных данных об этих структурах у других родов семейства *Athyrididae* нецелесообразно придавать различиям в строении брюшной створки таксономического значения.

Распространение. Скальский горизонт Подолии, нижняя часть интопармской свиты западного склона Приполярного Урала и гребенский горизонт Новой Земли и Вайгача.

ЛИТЕРАТУРА

- Безносова Г. А. и Журавлева Ф. А. (редакторы), 1965. Палеонтологический словарь. М.
- Венюков П. Н., 1899. Фауна силурийских отложений Подольской губернии, Мат. для геол. России, т. XIX.
- Лазуткин П. С., 1936. Верхнесилурийские брахиоподы остракодового горизонта юго-западной окраины Кузнецкого бассейна, Тр. ЦНИГРИ, вып. 80.
- Никифорова О. И., 1937. Брахиоподы верхнего силура среднеазиатской части СССР, Монографии по палеонтологии СССР, т. XXXV, вып. 1.
- Никифорова О. И., 1954. Стратиграфия и брахиоподы силурийских отложений Подолии, Тр. ВСЕГЕИ, М.
- Чернышев Ф. Н., 1885. Фауна среднего и верхнего девона западного склона Урала, Тр. геол. ком-та, т. II.
- Чернышев Ф. Н., Яковлев Н. Н., 1898. Фауна известняков мыса Гребени на Вайгаче и р. Нехватовой на Новой Земле. Изв. геол. ком-та, т. XVII, № 8.
- Boucot A. J., Johnson J. G., Staton R. D., 1964. On some Atrypoid, Retzioid, and Athyridoid Brachiopoda. Journ. Paleontol., vol. 38, No. 5.
- Boucot A. J., Johnson J. G., Pitrat W., Staton R. D., 1965. Spiriferida. In: Treatise on invertebrate Paleontology, part H, Brachiopoda, vol. 2.
- Dalman W., 1828. Uppställning och Beskrifning af de i Sverige funne, Kongl. Vetenskaps. Akad. Handl.
- Hisinger W., 1837. Lethaea Svecica, Holmiae.
- Kozłowski R., 1929. Les Brachiopodes gothlandiens de la Podolie Polonaise, Polonica, t. I.
- Lindström G., 1860. Bidrag till kännedomen om Gotlands Brachiopoder, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps. Akad. Förhandl., Årg. 17, No. 8.
- Schmidt Fr., 1858. Untersuchungen über die Silurische Formation von Ehistland, Nord-Livland und Oesel, Archiv für Naturk. Liv-, Ehst- und Kurlands, Ser. I, Bd. II.
- Siemiradzki J., 1906. Monographia warstw paleozoicznych Podola, Bd. XIX, Teil II.
- Talent J. A., 1956. Devonian brachiopods and pelecypods of the Buchan Caves Limestone, Victoria, Repr. Proc. Roy. Soc. Victoria, vol. 68.
- Williams A. and Rowell A. J., 1965. Morphology, In: Treatise on invertebrate paleontology, Part H, Brachiopoda, vol. I.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР
Всесоюзный геологический институт

Поступила в редакцию
21/III 1967

M. RUBEL, T. MODZALEVSKAJA

UUSI SILURI BRAHIIPOODE SUGUKONNAST ATHYRIDIDAE

Kollektiivse brahhiopoodi liigi «*Protathyris didyma*» taksonoomilise revisjoni tulemusena püstitatakse uus perekond *Didymothyris*, mille liikidest kirjeldatakse *D. didyma* s. str., *D. biohermica* sp. nov., *D. katriensis* sp. nov. ja *D. ? canaliculata* (Wenjukow). *Didymothyris*'e levik piirdub Gotlandi, Eesti, Podoolia, Novaja-Zemlja, Vaigatši ja Uraali läänenõlva uenloki või ladtouga.

M. RUBEL, T. MODZALEVSKAYA

NEW SILURIAN BRACHIOPODS OF THE FAMILY ATHYRIDIDAE

The study of Silurian brachiopods from Estonia and Podolia showed that the shells commonly assigned to *Protathyris didyma* could be subdivided into any groups. On the basis of the ventral interior of these brachiopods a new genus *Didymothyris* and two new species are described. The species "*Meristella*" *canaliculata* is redescribed.

During the preparation of this paper numerous collections from various localities of the Soviet Union and Gotland were re-examined.

Genus *Didymothyris* Rubel et T. Modzalevskaya

Type species. *Terebratula? didyma* Dalman (1828, p. 62, pl. VI, fig. 7).

Diagnosis. Subequally biconvex shells with high ventral beak bearing hypothryidid foramen. In the interior of the ventral beak is a peculiar pedicle fulcrum. The ventral muscle area is situated in front of the delthyrial cavity, being only faintly impressed. Dorsal adductor scars elongated, confined, divided by middle ridge not extending cardinalium. Jugum united to form saddleshaped plate which is pointed forward; a jugal stem with bifurcations terminating between the 1st and 2nd volutions of spiralia may be present.

Discussion. *Didymothyris* differs from all genera of the family Athyrididae by a peculiar internal structure of the ventral valve (pedicle fulcrum). The jugum of the new genus appears to be more primitive than in *Protathyris*.

Distribution. On the basis of investigated collections three species described below are assigned to *Didymothyris*. They are restricted to the Wenlockian or Ludlovian of Gotland, Estonia, Podolia, Novaya Zemlya, Vaigach, and the western slope of the Urals.

Didymothyris didyma (Dalman)

Pl. I, figs 1-13; pl. III, figs 1-20; text fig. 1

The re-examined material of this species shows that the most characteristic feature for *D. didyma* s. str., and also for the genus *Didymothyris*, is the pedicle fulcrum. It consists of two curved plates coming into contact centrally. The pedicle fulcrum subdivides delthyrial cavity into three parts, probably serving for attaching adjustors (pl. I, figs 1-4).

D. didyma is externally very similar to *D.? canaliculata*, but the latter possesses only ordinary delthyrial plates instead of the pedicle fulcrum. The construction of the jugum of *D. didyma* is not entirely clear, but it seems that the bifurcating processes of the jugal stem of this species are shorter and more fragile than those of *D.? canaliculata*. It is necessary to note that the jugum of *D. didyma* has a genuine jugal saddle (pl. I, fig. 8).

Distribution. *D. didyma* occurs in Hemse and Mulde or Klinteberg Groups of Gotland; in Paadla (K₂), Kaarma (K₁), and, possibly, Jaani (J₁) Stages of Estonia; in Malinovets Stage of Podolia; in the Durnai Formation on the western slope of the Urals; and in the limestones with *Rhynchospirina baylei* (Dav.) and *Lissatrypa linguata* (Buch) of Novaya Zemlya and Vaigach.

Didymothyris biohermica Rubel, sp. n.

Pl. II, figs 11-20; text fig. 2

Holotype Br 2758, figured on the pl. II, figs 11-15.

Diagnosis. *D. biohermica* is characterized by an absence of the dorsal sulcus. Shells more elongated than in *D. didyma*.

Distribution. Paadla (K₂) and Jaagarahu (J₂) Stages of Estonia (commonly in bioherms); Hemse Group of Gotland.

Didymothyris katriensis Rubel, sp. n.

Pl. I, figs 14-17; pl. II, figs 1-10; text fig. 3

Holotype Br 2693, figured on pl. II, figs 6-10.

Diagnosis. Subcircular *Didymothyris* with sharp ventral beak lacking area. Sulcus almost absent. The pedicle fulcrum of this species is more fragile than in two former species.

Distribution. Paadla Stage (K₂), only in the bioherm of Katri, Island Saaremaa, Estonia.

Didymothyris ? *canaliculata* (Wenjukow)

Pl. IV, figs 1-18; text figs 4, 5

D.? *canaliculata* is externally very similar to *D. didyma*. The former differs from the latter by the presence of a genuine delthyrial plate instead of the pedicle fulcrum. In some cases (5 from 50) there is a thin septa supporting the delthyrial plate in the beak. It can be mainly observed in gerontic specimens. It is possible to connect these phenomena with the formation of the pedicle fulcrum from the delthyrial plate or *vice versa*, but it seems probable that the presence of these structures is correlated with the high ventral beak (hypothyridid foramen) only. As our knowledge of such structures of the family Athyrididae is rather scanty, it is not possible to attribute a taxonomic significance on a generic or higher level to this difference in the ventral interior.

Distribution. Skala Stage of Podolia, Into-Parma Formation on the western slope of the Urals, Grebenskoi Stage of Novaya Zemlya and Vaigach.

А. МИЙДЕЛ

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОМОРФОЛОГИИ ДОЛИН СЕВЕРНОЙ ЭСТОНИИ

Геоморфология многих долин Северной Эстонии рассмотрена в ряде работ (Tamme-
kapp, 1926; Künnapuu, 1957; Arold, 1960; Miiidel, 1961; Linkrus, 1963; Hang и др.,
1964), однако обобщающей сводки об этих долинах до сих пор нет. Общая геоморфо-
логическая характеристика долин Эстонии, в том числе и Северной, дана К. Орвику
(1960а, б; Orviku, 1960). Из факторов, играющих ведущую роль при формировании
голоценовых долин, им указаны древний рельеф, коренные породы, четвертичные отло-
жения и неотектоническое поднятие территории. Разным соотношением этих факторов
в различных частях Эстонии объясняется разнообразие в строении и развитии ее долин.
С выводами К. Орвику совпадают и взгляды других исследователей (Miiidel, 1961;
Hang и др., 1964).

Новые материалы, собранные автором, позволяют более подробно охарактеризо-
вать геоморфологию долин Северной Эстонии, в частности типы долин и речных тер-
рас.

На основании степени выработанности долин (их глубины и ширины, характера склонов), различий в поперечном профиле долин и строении поймы в соответствии со взглядами В. Ламакина (1948, 1950), В. Шан-
цера (1951) и С. Лютцау (1964), в Северной Эстонии можно выделить следующие типы долин:

1. «Долина» реки, приспособленной к ранее существовавшему рельефу;
2. V-образная или русловая долина;
3. Каньоноподобная долина;
4. Пойменная долина
 - а) с нетеррасированными склонами,
 - б) с террасированными склонами.

Ниже приводится краткая характеристика выделенных типов долин.

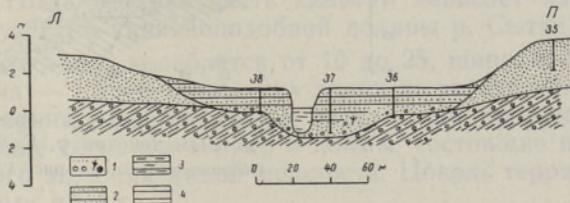
«Долина» реки, приспособленной к ранее существовавшему рельефу

К этому типу «долин» нами отнесены ложбины и долиноподобные понижения рельефа, часто мало напоминающие собственно долины. Такие формы рельефа не выработаны самой рекой, а только приспособлены ею для течения к пониженным местам рельефа. На наличие такого типа «долин» в Северной Эстонии указывал К. Орвику (1960а, б), отмечая, что некоторые из них, вероятно, очень древние и видоизменились в результате деятельности материкового льда.

«Долины» рек, приспособленных к ранее существовавшему рельефу, встречаются главным образом в верхнем и среднем течениях рек, например на реках Ягала, Вальгейги и Кунда (рис. 1). Чаще всего они проявляются в связи с краевыми образованиями последнего оледенения, при переходе рек из болотных и озерных равнин, распространяющихся на дистальной стороне краевых форм, в полосу развития последних.

Рис. 1. Поперечный разрез долины приспособления в среднем течении р. Кунда:

1 — аллювиальные песчано-гравийные отложения с растительными остатками; 2 — мелкоалевритовые отложения; 3 — крупноалевритовые отложения; 4 — глины. Остальные обозначения см. на рис. 5.



В зависимости от окружающего рельефа поперечный профиль таких «долин» может быть асимметричным или симметричным. Высота и крутизна склонов тоже различны и весьма изменчивы. Продольный профиль рек в пределах «долин» слегка ступенчатый, иногда падение аномальное.

Мощность аллювиальных отложений часто наибольшая вблизи русла, уменьшаясь в обе стороны. Русловая фация обычно выклинивается в сторону склонов ложбины, где развита только пойменная фация. Это служит явным свидетельством того, что долиноподобные ложбины не выработаны самой рекой. Судя по скудным данным о фациальном составе аллювия, в пределах таких долин эрозионная деятельность реки незначительна.

Своеобразным примером приспособления рек к рельефу являются, кроме того, участки рек, протекающие по озерно-ледниковым, озерным и болотным равнинам, широко распространенным в верхнем течении рек Ягала, Селья, Пада, Лообу и др. Для этих рек характерно отсутствие морфологически выраженной долины. Здесь по равнине между невысокими берегами течет обычно сильно меандрирующая река с очень незначительным падением. Хотя во время весенних половодий заливаются обширные пространства, четкое разграничение площади распространения аллювиальных отложений затруднительно. Это связано, по-видимому, с малой мутностью вод весеннего половодья. В пределах таких участков отсутствуют признаки донной эрозии. Здесь, вероятно, происходит аккумуляция аллювия.

V-образная долина (русловая долина)

V-образные долины развиты главным образом в нижнем течении рек Селья, Ягала, Пирита, Пада и др., в меньшей степени в их среднем течении. В последнем случае они приурочены к участкам, где реки прорывают краевые формы последнего оледенения (долина р. Ягала у Воозе, р. Кунда в окрестностях Никри и др.).

Название долин этого типа само указывает на главную особенность профиля протекающих по ним рек. Их форма напоминает латинскую букву V (рис. 2). Соответственно этому склоны в общем крутые и в большинстве случаев прямые. Часто склоны V-образных долин сложены мореной (нижние течения рек Селья и Лообу). В этом случае намывные берега иногда имеют вид отвесных стен. Коренные породы обнажаются только в нижней части склонов.

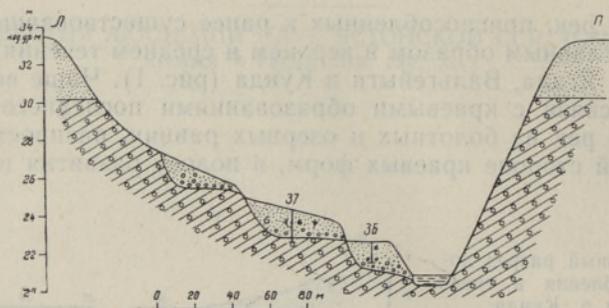


Рис. 2. Поперечный разрез V-образной долины в нижнем течении р. Селья. Обозначения см. на рис. 1 и 5.

Глубина V-образных долин относительно велика, например в нижнем течении р. Селья — 25—28 м (рис. 2). В среднем течении рек глубина этих долин обычно не превышает 10 м.

Падение рек в пределах V-образных долин значительное и всегда аномальное.

Мощность аллювиальных отложений — 1,0—2,0 м, редко больше. При средней глубине плесов 2,0 м и высоте весенних паводков 1,0—1,5 м нормальная мощность аллювия равнялась бы 3,0—3,5 м. Таким образом, мощность аллювия ниже нормальной. Так как в составе аллювия преобладают русловые отложения с залеганием контакта их и пойменных отложений над урезом реки, можно заключить, что пойма построена по инстративному типу.

Для V-образных долин характерно почти полное отсутствие поймы, как это наблюдается, например, в долинах некоторых рек Западной Эстонии, а также в бассейне р. Пярну. Но в долинах рек Северной Эстонии часто можно наблюдать и узкую (шириной 20—60 м) пойму. В нижнем течении некоторых рек (Селья, Ягала и др.) встречаются и террасы. Они развиты, как правило, только севернее глинта, за исключением р. Вальгейги, где террасы встречаются и в нескольких километрах южнее глинта. Нередко поверхность террас наклонена в сторону реки и вниз по течению. Благодаря этому плановые очертания долин в некоторой мере напоминают долинные меандры (нижние течения рек Селья и Вальгейги).

Образование V-образных долин в нижнем течении рек произошло под влиянием древнего рельефа в условиях неотектонического поднятия земной коры. Преобладающую роль в процессе врезания рек играла донная эрозия с одновременно действовавшей боковой эрозией, т. е. по терминологии С. Лютцау (1964) диагональное врезание.

Каньоноподобная долина

Типичные каньоноподобные долины встречаются в нижнем течении рек, где они пересекают Североэстонский глинт. Участки каньоноподобных долин здесь выработаны ниже водопадов на реках Ягала, Вальгейги, Лообу, Нарва и других в результате отступления водопадов. Развиты каньоноподобные долины еще в нижнем течении рек Пуртсе, Сытке и Кунда.

Долины, как правило, имеют крутые, иногда почти вертикальные «склоны» с обнажениями кембрийских и ордовикских кластических и карбонатных пород. Эти породы прорезаны тектонической трещиноватостью северо-западного и северо-восточного простираний, благодаря чему верхняя вертикальная часть «склонов» имеет зубчатый вид. Так как в нижней части «склонов» обнажаются более мягкие породы, на намывных берегах здесь образовались разные углубления. Иногда каньон расширяется сверху вниз. Тогда верхняя часть каньона нависает над нижней (напр., некоторые участки каньоноподобной долины р. Сытке).

Глубина каньоноподобных долин колеблется от 10 до 25, ширина не превышает 50—70 м, а длина — 1,5 км. Дно таких долин не занято полностью водой, а по обе стороны от реки или на левом (или правом) берегу встречаются неширокие сегменты террас и поймы, состоящие из крупнообломочного руслового аллювия малой мощности. Цоколь террас и поймы состоит из коренных пород.

В пределах каньоноподобных долин эрозионная деятельность рек протекает очень интенсивно, о чем свидетельствует сильное падение рек, достигающее 10 и более метров на километр.

Каньоноподобные долины, образовавшиеся и развивавшиеся в пределах глинта под влиянием неотектонического поднятия земной коры, оказали большое влияние на ход развития эрозионно-аккумулятивных процессов как вверх, так и вниз по течению от линии глинта. Это отражается в особенностях аллювиального осадконакопления, распространения террас и т. д.

Пойменная долина

Пойменная долина является, по-видимому, самым распространенным типом долин в Северной Эстонии. Этот тип долин целесообразно подразделить на:

- а) пойменную долину с нетеррасированными склонами,
- б) пойменную долину с террасированными склонами.

Пойменные долины первого подтипа встречаются преимущественно в среднем течении рек, в меньшей мере в верхнем (р. Пирита) и нижнем течении (реки Пада, Лообу, Ягала).

Поперечный профиль такой пойменной долины похож на трапецию и симметричен (рис. 3). Крутизна склонов не превышает 25—30°.

Наиболее характерной чертой таких долин является наличие хорошо развитой поймы шириной от 100 до 300 м, редко больше. На ровной поверхности поймы нет никаких уступов, указывающих на активное диагональное врезание реки. Единственными формами рельефа поймы являются старицы, которые в среднем течении рек довольно распространены в виде влажных заболоченных полос. В нижнем течении они менее

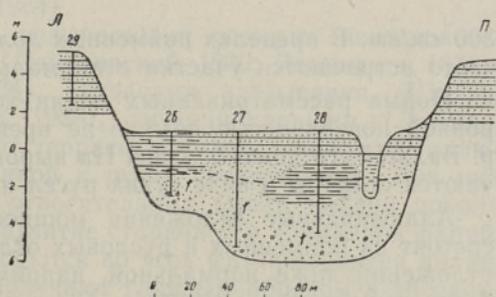


Рис. 3. Поперечный разрез пойменной долины с нетеррасированными склонами в верхнем течении р. Пирита. Обозначения см. на рис. 1.

развиты и представлены сухими руслами. На поверхности поймы нет прирусловых валов и гривистого рельефа.

Глубина долин, врезанных в большинстве случаев в озерно-ледниковые или морские отложения, не превышает 5—7 м.

Падение рек в пределах долин такого типа небольшое, обычно менее 100 см/км, а участки с аномальным падением довольно редки.

Мощность аллювиальных отложений составляет 3—5, максимально 6—7 м. Выяснено, что мощность аллювия несколько превышает нормальную. В строении поймы четко выделяются пойменные и русловые отложения. По нашим данным, эти фации представлены в почти равной мощности, возможно, что в некоторых случаях мощность пойменных отложений даже больше. Место контакта русловых и пойменных отложений расположено ниже уреза уровня рек. Старичные отложения в среднем течении довольно широко развиты, но трудно отличимы от пойменных отложений.

Таким образом можно заключить, что пойма построена по перестративному, в некоторых случаях — по констративному типу. Эти поймы характерны для долин, где происходит накопление аллювия или донная и боковая эрозии уравнивают друг друга.

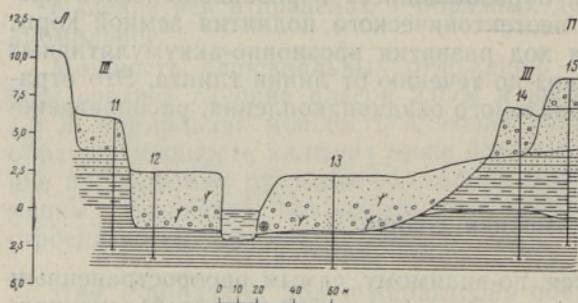


Рис. 4. Поперечный разрез пойменной долины с террасированными склонами в нижнем течении р. Вальгейгы.

Обозначения см. на рис. 1.

Пойменные долины с террасированными склонами развиты только в нижнем течении рек и обычно севернее глинта. Их поперечный профиль более или менее симметричен (рис. 4).

Глубина пойменных долин такого типа относительно велика (местами более 30 м), причем в сторону устья их глубина обычно уменьшается.

Падение реки заметное, например в нижнем течении р. Тоолсе свыше

300 см/км. В пределах пойменных долин с террасированными склонами часто встречаются участки с аномальным падением.

Пойма рассматриваемых долин хорошо развита. Ширина поймы с ровной поверхностью обычно не превышает 200—300 м, а в долине р. Вальгейгы даже больше. На выровненной поверхности поймы встречаются старицы в виде сухих русел и эрозионные останцы.

Аллювиальные отложения мощностью 1—3, максимально до 5 м состоят из пойменных и русловых отложений. Мощность аллювиальных отложений ниже нормальной, например в нижнем течении р. Вальгейгы нормальная мощность аллювия составляет 1,5—6,0 м (глубина реки 0,5 до 2,0, высота паводков 1,0—4,0 м), действительная мощность 1—5, обычно 2—3 м. В составе аллювия преобладают русловые отложения. Контакт пойменных и русловых отложений залегает над урезом воды. Нередко в обрывах поймы обнажаются разные четвертичные отложения, подстилающие аллювиальные. Приведенные данные служат доказательством того, что эти поймы построены по инстративному типу, т. е. сформированы в период преобладания в долине эрозионных процессов.

Кроме пойм, в долинах рассматриваемого типа встречаются террасы.

По сравнению с шириной пойм ширина сохранившихся сегментов террас невелика (10—30, редко до 150 м). Поверхность террас относительно ровная. Мощность аллювиального покрова, состоящего главным образом из крупнозернистых русловых отложений, составляет 2—3 м, т. е. близка к мощности аллювия пойм.

Изложенный материал свидетельствует о том, что разнообразие типов долин связано с геологическим строением и развитием Северной Эстонии. Так, преобладающее распространение долин рек, приспособленных к ранее существовавшему рельефу, и пойменных долин с нетеррасированными склонами в верхнем и среднем течениях рек является отражением равнинного характера Североэстонского плато. Образование V-образных долин здесь связано с прорывом рек сквозь краевые образования последнего оледенения. В то же время преобладание V-образных, каньоноподобных и пойменных долин с террасированными склонами в нижнем течении рек связано с характером древнего рельефа и прямым влиянием снижения уровня моря, обусловленного неотектоническим поднятием земной коры.

Некоторые вопросы изучения террас в долинах Северной Эстонии

Среди речных террас многие исследователи выделяют так называемые цикловые и нецикловые террасы.

Под первыми понимают террасы, отражающие крупные этапы (циклы) развития долин (этапы аккумуляции, выработки продольного профиля равновесия), связанные с изменением климатических или тектонических условий на больших территориях. С. Шульц (1934, 1940) и С. Лютцау (1959, 1964) связывают образование цикловых террас с циклами эрозии. Под циклом эрозии С. Лютцау понимает последовательный ряд динамических фаз, закономерно сменяющих друг друга в ходе развития долины от эрозионной фазы к аккумулятивной. Признаками цикловых террас являются хорошая выдержанность вдоль долины, постоянство относительных высот, мощность аллювия не ниже нормальной, горизонтальное положение цоколя, очень хорошее развитие фаций и т. д. (Лютцау, 1959). При эрозионной фазе развития долин эти террасы не формируются (Лютцау, 1964).

Под нецикловыми террасами, называемыми разными исследователями по-разному — локальными (Даниловский, 1932; Дементьев, 1938), полигенетическими (Соколов, 1934), террасами врезывания (Шульц, 1934, 1940), непарными (Зубаков, 1960), внутрицикловыми (Лютцау, 1964) и т. д., — обычно понимают террасы с малой мощностью аллювия (ниже нормальной) и наклонной к руслу поверхностью. Для них характерно также непостоянство относительных высот, наклон цоколя в сторону русла, незначительное развитие старичной и пойменной фаций. По С. Лютцау (1964), они формируются во всех фазах развития долин, но морфологическое выражение получают главным образом в эрозионную фазу. Считается, что использование внутрицикловых террас в целях анализа геологического развития территории затруднительно или даже немислимо. Это связано с тем, что цикловые террасы можно рассматривать как опорные стратиграфические горизонты (Зубаков, 1960), но внутрицикловые террасы такого значения не имеют (Лютцау, 1964).

В связи с изложенным возникает вопрос: какие террасы — цикловые или внутрицикловые — встречаются в долинах Северной Эстонии. Ниже постараемся ответить на этот вопрос.

Террасы здесь развиты только в нижнем течении рек, и они обычно прослеживаются южнее глинта. Таким образом, область развития

террас ограничивается относительно короткими участками долин длиной 3—17 км. Террасы представлены отрывочными фрагментами протяженностью 30—300 и шириной 10—100 м, редко больше. Поверхность террас имеет более или менее заметный наклон вниз по течению, а так-

Фазы Балтийского моря	Пирита	Ягала	Вальгейги	Лообу	Селья	Пуртсе	Пюхайги
A _I		IV		VII			II
A _{II}			VIII	V			
A _{III}				IV	IV		
A _{IV}			VII				
A _V			VI				
A _{VI}							
L _I							
L _{IIa}							
L _{IIb}			V		III		
L _{III}	VI	III	IV		II	IV	
L _{IV}	V			III			
Lim _I	IV	II	III				I
Lim _{II}	III				I		
Lim _{III}	II	I	II	II		III	
Lim _{IV}			I			II	
Lim _V	I			I		I	

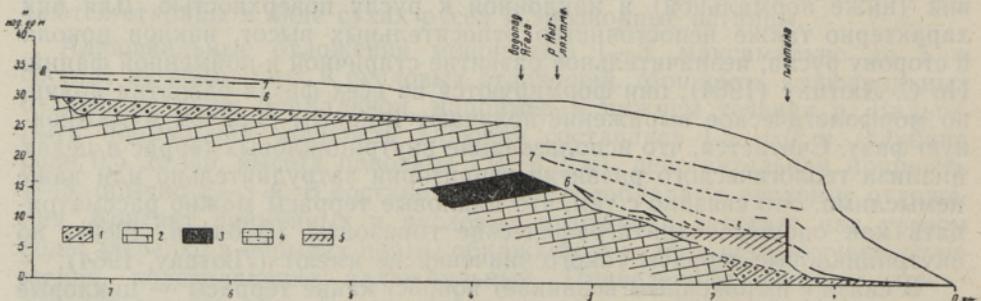


Рис. 5. Спектр речных террас в нижнем течении р. Ягала:

- 1 — морена; 2 — известняки и доломиты; 3 — диактиномовый сланец; 4 — песчаники; 5 — водохранилище; 6 — пойма; 7 — речные террасы; 8 — бровка склона. Римскими цифрами обозначены террасы, указанные в таблице.

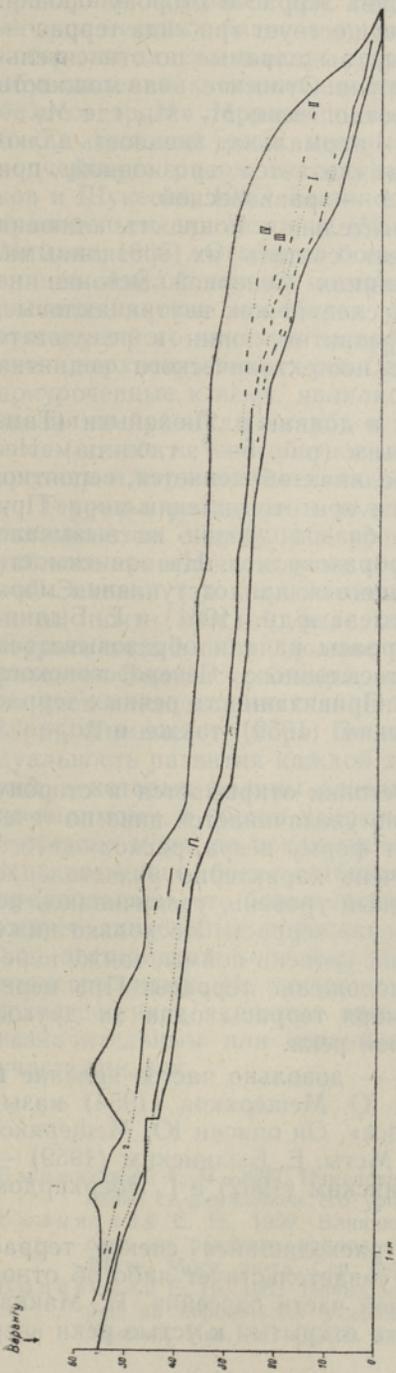


Рис. 6. Спектр речных террас в нижнем течении р. Сельва.
Пойма обозначена буквой п; значение римских цифр см. на рис. 5.

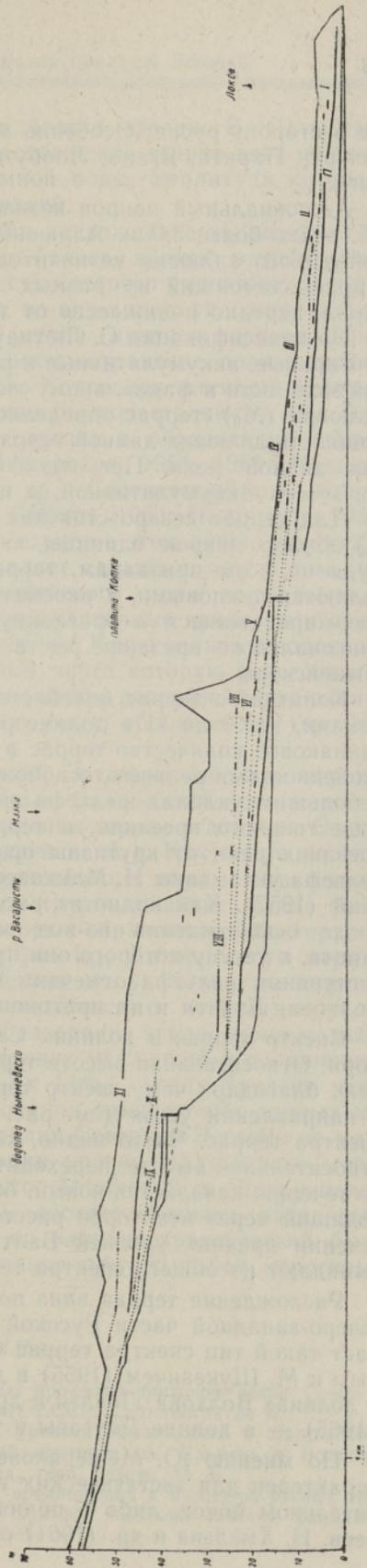


Рис. 7. Спектр речных террас в нижнем течении р. Вальсгейги.
Пойма обозначена буквой п; значение римских цифр см. на рис. 5.

же в сторону русла. Особенно хорошо это проявляется в нижнем течении рек Пирита, Ягала, Лообу и Селья, в меньшей мере — р. Вальгейги.

Аллювиальный покров незначителен и колеблется в пределах 1,0—2,5, редко более 3,0 м. Аллювий состоит из русловых отложений. Роль пойменного аллювия незначительна, а старичного вообще нет. Цоколь террас, состоящий из разных четвертичных отложений и коренных пород, нередко понижается от тылового шва террас в сторону бровки.

По классификации С. Лютцау (1964), существует три типа террас — эрозионные, аккумулятивные и равновесные, выделяемые по относительной мощности и фациальному составу аллювия. Относительная мощность аллювия (M_0) террас определяется по соотношению $M_T : M_n$, где M_T — мощность аллювия данной террасы и M_n — нормальная мощность аллювия данной реки. При $M_0 < 1$ терраса считается эрозионной, при $M_0 > 1$ — аккумулятивной, а при $M_0 = 1$ — равновесной.

Для террас североэстонских рек относительная мощность аллювия M_0 обычно меньше единицы, что позволяет считать их эрозионными. Судя по всем признакам, террасы в долинах Северной Эстонии не являются цикловыми, и рассматривать их следует как внутрицикловые, сформировавшиеся в эрозионную фазу развития долин в результате диагонального врезания рек в условиях неотектонического поднятия земной коры.

Количество террас колеблется от трех в долине р. Пюхайги (Тамеканн, 1926) до 11 в долине р. Вальгейги (рис. 5—7; таблица). Неравномерное количество террас в разных долинах объясняется, вероятно, особенностями рельефа, освобождающегося при отступлении моря. При небольших уклонах рельефа понижение базиса эрозии не вызывало существенного врезания, и террасы не образовались. На зависимость врезания реки от крутизны освобождающегося при отступлении моря рельефа указывают Н. Маккавеев, Н. Хмелева и др. (1961) и Е. Былинский (1957). Как видно из рис. 5—7, террасы начали образовываться после освобождения из-под моря крутосклонного Североэстонского глинта, к уступу которого они привязаны. Привязанность речных террас к ступеням рельефа отмечена Е. Былинским (1959) также в долинах Волхова, Ловати и их притоков.

Спектр террас в долинах Северной Эстонии открывается в сторону моря. Относительная высота террас обычно увеличивается вниз по течению, благодаря чему спектр террас имеет форму веера, расходящегося в направлении устья (см. рис. 5—7). Очень характерно разветвление спектра террас. Часто видно, как пойменный уровень, увеличиваясь по относительной высоте, переходит в положение террасы. Несколько ниже по течению появляется новый, более низкий уровень поймы, также переходящий через некоторое расстояние в положение террасы. При пересечении древних уровней Балтийского моря террасы одна за другой выпадают из общего спектра террас данной реки.

Расхождение террас вниз по течению — довольно частое явление в северо-западной части Русской равнины. Ю. Мещеряков (1954) называет такой тип спектра террас «волховским». Он описан Ю. Мещеряковым и М. Шукевичем (1955) в долине р. Мсты, Е. Былинским (1959) — в долинах Волхова, Ловати и др., Е. Былинским (1962) и Г. Эберхардом (1965) — в долине Даугавы и т. д.

По мнению Ю. Мещерякова (1965), расходящийся спектр террас характерен для эвстатических уровней и свидетельствует либо об относительном покое, либо о поднятии нижней части бассейна. Н. Маккавеев, Н. Хмелева и др. (1961) считают, что открытый к устью реки веер

террас является результатом снижения базиса эрозии. В. Дементьев (1938) и С. Шульц (1940) оценивают расхождение террас вниз по течению как результат косо́го поднятия земной коры, амплитуда которого в нижней части реки больше, чем в верхней.

Нам кажется, что в Северной Эстонии расхождение террас вниз по течению связано с понижением уровня базиса эрозии в результате неотектонического поднятия, интенсивность которого уменьшается в направлении верховьев рек. Этот процесс, по-видимому, усложняется наличием местных базисов эрозии в виде уступа глинта и порогов, перед которыми задерживается регрессивное распространение волны эрозии, обусловленной понижением уровня моря. Благодаря влиянию местных базисов эрозии террасы ниже порогов как бы разветвляются (см. рис. 6—7). Большая роль местных базисов эрозии в образовании террас подчеркнута рядом исследователей (Мещеряков, 1954, 1961; Мещеряков и Шукевич, 1955; Былинский, 1959 и др.). Соответствующие данные приведены и для Эстонии (Müdel, 1961; Linkrus, 1963; Hang и др. 1964; Мийдел, 1966). Особенно большую роль играет в этом отношении уступ глинта. Анализ наших материалов позволяет сделать вывод о том, что последенниковые колебания уровня Балтийского моря не оказывали существенного влияния на эрозионно-аккумулятивные процессы в среднем и верхнем течениях рек Северной Эстонии. Уступ глинта и водопады, приуроченные к нему, являлись преградой, через которую регрессивная эрозия не проникла в глубь суши. Малые уклоны рельефа южнее глинта и сам глинт не способствовали врезанию рек и образованию террас в среднем и верхнем течениях рек.

Террасы, развитые в долинах Северной Эстонии, довольно хорошо связываются с древними уровнями разных фаз Балтийского моря. В таблице приведены данные о распространении террас в долинах Северной Эстонии (за исключением террас древнее A_1). Как видно из таблицы, почти каждой фазе развития Балтийского моря соответствует терраса хоть в одной долине, но при этом трудно выделить такие фазы развития Балтийского моря, во время которых образовались бы террасы во всех исследованных долинах, кроме фаз L_{III} Литоринового моря и L_{imIII} Лимнивого моря. По нашему мнению, это указывает на индивидуальность развития каждой долины в зависимости от конкретных условий, в которых долины развивались. Образование террас происходило, по-видимому, в общем непрерывно в условиях медленной и постепенной регрессии моря, за исключением фаз L_{III} и L_{imIII} , когда уровень моря был, возможно, более стабилен. На основании приведенных данных мы предполагаем, что большинство террас долин Северной Эстонии не маркирует длительных периодов стабилизации уровня Балтийского моря. Ход отступления моря нарушался только Анциловой и Литориновой трансгрессиями. Но поскольку террасы, соответствующие названным трансгрессиям, являются эрозионными, то влияние трансгрессий было незначительным или ограничивалось только приустьевыми короткими участками рек.

ЛИТЕРАТУРА

- Былинский Е. Н., 1957. Изменение продольных профилей притоков озера Севан в связи со снижением его уровня, Изв. АН СССР. Сер. геогр., № 6.
Былинский Е. Н., 1959. Влияние снижения уровней Ильменского и Ладожского озер на развитие продольных профилей притоков оз. Ильмень и Волхова, Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., № 3.
Былинский Е. Н., 1962. Новые методические предложения к изучению речных террас на порожистых участках рек (на примере нижнего течения Западной Двины), Изв. АН СССР. Сер. геогр., № 1.

- Даниловский И. В., 1932. Основные черты морфологии, происхождения и возраста речных долин и их террас в северо-западной области РСФСР, Тр. II Международн. конф. Ассоциации по изучению четвертичного периода Европы, вып. 1. М.—Л.
- Дементьев В. А., 1938. Материалы по методике комплексного геоморфологического изучения речных террас (применительно к территории центральной части Западно-Сибирской низменности), Изв. Гос. геогр. о-ва, № 4—5.
- Зубаков В. А., 1960. Классификация и номенклатура речных террас, Матер. II геоморфол. совещ., М.
- Ламакин В. В., 1948. Динамические фазы речных долин и аллювиальных отложений, Сб. Землеведение. Нов. сер., т. II (XLII).
- Ламакин В. В., 1950. О динамической классификации речных отложений, Сб. Землеведение. Нов., сер., т. III (XLIII).
- Лютцау С. В., 1959. Анализ террасовых рядов и террасовых комплексов, Дисс. канд. геогр. н., М.
- Лютцау С. В., 1964. К вопросу о классификации речных террас, Сов. геология, № 5.
- Маккаев Н. И., Хмелева Н. В. и др., 1961. Экспериментальная геоморфология, М.
- Мещеряков Ю. А., 1954. Об одной закономерности в строении речных долин Европейской части СССР, Докл. АН СССР, т. 99, № 3.
- Мещеряков Ю. А., Шукевич М. М., 1955. История формирования долины р. Мсты и некоторые особенности неотектоники северо-запада Русской платформы, Матер. по геоморфол. и палеогеогр. СССР, 14.
- Мещеряков Ю. А., 1961. Молодые тектонические движения и эрозивно-аккумулятивные процессы северо-западной части Русской равнины, М.
- Мещеряков Ю. А., 1965. Структурная геоморфология равнинных стран, М.
- Мийдел А., 1966. О связи между современными движениями земной коры и эрозивно-аккумулятивной деятельностью рек Эстонии, Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, т. XV, № 1.
- Орвику К. К., 1960а. Некоторые вопросы геоморфологии Эстонии, Матер. II геоморфол. совещ., М.
- Орвику К. К., 1960б. О неотектонических движениях в Эстонской ССР на основе геологических данных, Кн.: Матер. совещ. по вопр. неотект. движ. в Прибалтике, Тарту.
- Соколов Н. Н., 1934. Об изучении речных террас, Изв. Гос. геогр. о-ва, т. 66, вып. 3.
- Шанцер Е. В., 1951. Аллювий равнинных рек умеренного пояса и его значение для познания закономерностей строения и формирования аллювиальных свит, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 135, Геол. сер., № 55.
- Шульц С. С., 1934. К вопросу о генезисе и морфологии речных террас, Тр. комис. по изучен. четверт. периода, т. 3, вып. 2.
- Шульц С. С., 1940. Опыт генетической классификации речных террас, Изв. Всесоюзн. геогр. о-ва, т. 72, вып. 6.
- Эберхард Г. Я., 1965. О террасах долины реки Даугавы на участке Кокнесе—Огре, Уч. зап. асп. Латв. гос. ун-та им. П. Стучки, т. 3, № 2, 1964, Рига.
- Arold J., 1960. Jägala ümbruse geomorfoloogias, Eesti Geograafia Seltsi Aastaraamat 1959, Tallinn.
- Künnapuu S., 1957. Pirita jõe alamjooksu oru genees, Eesti Geograafia Seltsi Aastaraamat 1957, Tallinn.
- Hang E., Liblik T., Linkrus E., 1964. On the relations between Estonian valley terraces and lake and sea levels in the lateglacial and holocene periods, Tartu Riikliku Ülikooli toimetised, nr. 156.
- Linkrus E., 1963. Valgejõe alamjooksu oru geomorfoloogias, Eesti Geograafia Seltsi Aastaraamat 1962, Tallinn.
- Miidel A., 1961. Holotseensete orgude geoloogilise arenemise seaduspärasusi Põhja-Eestis, Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 7.
- Orviku K., 1960. Eesti geoloogilise arengust antropogeenis, II, Eesti Loodus, nr. 3.
- Tammekann A., 1926. Die Oberflächengestaltung des Nordestländischen Küstentafellandes, Acta Univ. Tartu, A, IX.

A. MIIDEL

ANDMEID PÕHJA-EESTI ORGUDE GEOMORFOLOOGIAST

Kirjeldatakse Põhja-Eestis esinevaid orutüüpe (joon. 1, 2, 3, 4), tuuakse andmeid nende ehituse ja leviku kohta sõltuvalt Põhja-Eesti geoloogilisest ehitusest ning arengust. Orud on paremini välja kujunenud jõgede alamjooksul, kus vana reljeefi ja maakoore tõusu tagajärjel tekkinud erosioonibaasi madaldumise tõttu on valdavad sügavad V-kujulised orud (joon. 2), kanjonitaolised orud ja lammorud terrassidega (joon. 4).

Iseloomustatakse ka Põhja-Eesti orgudes kindlakstehtud terrasside levikut, ehitust ja kujunemise tingimusi. Terrassid levivad ainult jõgede alamjooksul, suhteliselt lühikese, paekaldast põhjapoolse jääva lõigu piires. Otsustades terrasside alluviumi paksuse ja ehituse järgi, on nad erosioonilised. Terrasside spektrid on suudme suunas hargneva lehviku kujulised (joon. 5, 6, 7), mis lubab oletada nende kujunemist pideva, jõgede ülemjooksu suunas väheneva maakoore tõusu tingimustes kulgeva Balti mere regressiooni tagajärjel. Otsustades terrasside leviku ja Balti mere arenemise seose järgi (tabel), kujunesid nad enamasti pidevalt ilma pikemate seisakuteta alaneva Balti mere taseme juures. Võimalik, et ainult Balti mere faaside L_{III} ja Lim_{III} ajal, millele vastavaid terrasse on kindlaks tehtud peaaegu kõikide Põhja-Eesti orgude alamjooksul (tabel), püsis mere tase suhteliselt pikemat aega paigal. Balti mere taseme holotseenete kõikumiste mõju jõgede ülem- ja keskjooksule ei ulatunud.

A. MIIDEL

DATA ON THE GEOMORPHOLOGY OF NORTH-ESTONIAN VALLEYS

The author describes different types of North-Estonian valleys (figs 1, 2, 3, 4) and presents data on their structure and distribution in dependence on the geological structure and development of North-Estonia. The valleys are better developed in the lower courses of rivers where, owing to the lowering of the erosional base as a result of the uplift both of the ancient relief and the Earth's crust, deep V-shaped (fig. 2), canyon-shaped and flood-plain valleys with terraces (fig. 4) prevail.

The distribution, structure and formation of the terraces stated in the North-Estonian valleys are described. The terraces are distributed in the lower courses of the rivers only, within the limits of a rather short sector north of the glint. Judging by the thickness and structure of the alluvium, they are erosional terraces. The spectres of the terraces are fan-shaped, forking in the direction of the estuaries of the rivers (figs 5, 6, 7), which allows to suppose that they were formed as a result of the regression of the Baltic Sea that proceeded under the conditions of a steady uplift of the Earth's crust, decreasing towards the upper courses of the rivers. According to the distribution of the terraces and their connection with the development of the Baltic Sea (see the table), they were mostly formed without any longer interruptions, in the conditions of the steadily decreasing sea level. It is possible that but during the phases L_{III} and Lim_{III} of the Baltic Sea, when corresponding terraces were formed in almost all the estuaries of North-Estonian rivers (see the table), the sea level remained unchanged for a prolonged period of time. The fluctuations of the sea level in the Holocene did not affect the upper and middle courses of the rivers.

Л. ВАЛЛНЕР

ПРИМЕНЕНИЕ ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА ОДНОМЕРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПОТОКА ПОДЗЕМНЫХ ВОД СО СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

В связи с широким внедрением быстродействующей вычислительной техники наступила возможность использовать такие методы исследования природных процессов, практическое приложение которых раньше считалось слишком громоздким или даже неосуществимым.

В статье предлагается применить гармонический анализ для изучения нестационарного режима одномерной фильтрации потока подземных вод со свободной поверхностью.

Постановка проблемы

Нестационарное распределение гидравлического напора в горизонте подземных вод со свободной поверхностью описывается, согласно теории [1-3], дифференциальным уравнением

$$\partial(hk\partial H/\partial x)/\partial x + \partial(hk\partial H/\partial y)/\partial y + \omega = \mu\partial H/\partial t, \quad (1)$$

где $H(x, y, t)$ — гидравлический напор; $h(x, y, t)$ — мощность водоносного горизонта; $k(x, y)$ — коэффициент фильтрации; $\omega(x, y, t, H)$ — функция внутреннего источника (такими могут являться инфильтрация, испарение, подпитание из нижележащих водоносных горизонтов и т. п.); μ — при подпоре ($\partial H/\partial t > 0$) соответствует коэффициенту недостатка насыщения μ_n , при спаде ($\partial H/\partial t < 0$) — коэффициенту водоотдачи μ_w .

Уравнение (1) нелинейное, так как величины h , ω и μ зависят от напора H .

Если рассматривать однородный водовмещающий пласт, внутренний источник в котором отсутствует ($\omega = 0$), залегающий на горизонтальном водоупорном основании, причем распределение напора зависит только от одной пространственной координаты, то $H = h$; $k(x, y) = \bar{k}$ и уравнение (1) представляется в упрощенном виде:

$$\bar{k}\partial(h\partial h/\partial x)/\partial x = \mu\partial h/\partial t. \quad (2)$$

Требуется аналитически найти функцию *распределения мощности водоносного горизонта* $h(x, t)$ в конечном интервале изменений

$$0 \leq x \leq l \quad (3)$$

при граничных условиях

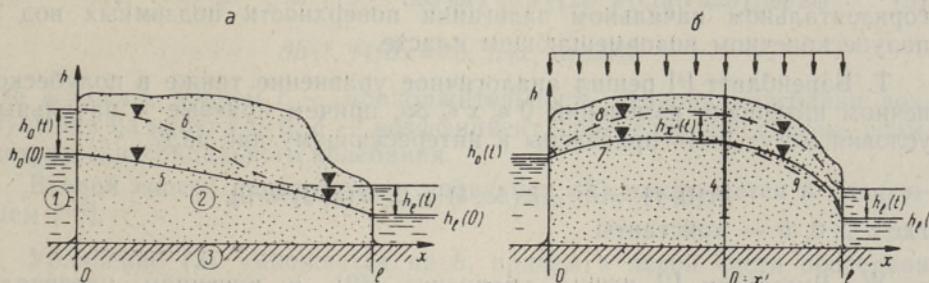
$$h(0, t) = h_0(t), \quad h(l, t) = h_l(t) \quad (4)$$

и начальном условии

$$h(x, 0) = \{ h_0^2(0) + [h_l^2(0) - h_0^2(0)]x/l \}^{1/2}, \quad (5)$$

где l — длина изучаемого потока *

Здесь принято, что поток грунтовых вод формируется за счет разности уровней смежных поверхностных водоемов (реки, каналы, водохранилища и т. п.) и движется преимущественно по направлению увеличения значений x (см. рисунок). Уровни поверхностных водоемов в сечениях потока $x=0$ и $x=l$ подвергаются колебаниям, вызванным природными или техническими факторами. Колебания уровней являются некоторыми функциями от времени, соответственно $h_0(t)$ и $h_l(t)$.



Схемы формирования потока подземных вод со свободной поверхностью:

a — при $\omega = 0$. b — при $\omega > 0$; 1 — поверхностный водоем, 2 — водоупорный пласт, 3 — водоупорное основание, 4 — наблюдательный колодец, 5 — поверхность подземных вод при $t = 0$; 6 — то же при $t > 0$; 7 — то же при $t = 0$; $\omega = \omega_1 > 0$; 8 — то же при $t > 0$; $\omega \approx 2\omega_1$; 9 — аппроксимирующая поверхность при $t = 0$.

Начальное условие (5) принято на основе предположения, что при $t \leq 0$ подземный поток подчиняется стационарному режиму фильтрации [$h_0(t), h_l(t) = \text{const}$] и распределение его мощности при этом можно описать известной в гидрогеологии параболической кривой депрессии Дюпюи [2, 3].

Для изучения динамики стока грунтовых вод в любом сечении горизонта следует найти *мгновенный расход потока* **

$$q(x, t) = \bar{k}h(x, t) \frac{\partial h(x, t)}{\partial x}. \quad (6)$$

Суммарный расход потока за промежуток времени от 0 до t представляется в таком случае интегралом

$$Q(x, t) = \bar{k} \int_0^t [h(x, \theta) \frac{\partial h(x, \theta)}{\partial x}] d\theta. \quad (7)$$

Необходимость определения значений $h(x, t)$, $q(x, t)$ и $Q(x, t)$ может возникать при решении различных проблем гидротехнического строительства и мелиорации. Выяснение закономерностей изменения $q(x, t)$ и $Q(x, t)$ важно при изучении вопросов формирования естественных ресурсов подземных вод.

* Приближенное решение уравнения (2) при заданных условиях (3) — (5) можно найти при помощи известных численных методов (метод сеток, метод прямых и др.). Мы предпочитаем пользоваться аналитическим методом, поскольку полученное таким образом решение более наглядно и имеет преимущество с точки зрения последующих теоретических исследований проблем режима подземных вод.

** Следует иметь в виду, что реальное содержание имеют только абсолютные значения q , т. е. $|q|$. Однако знак перед правой стороной формулы (6) показывает направление подземного стока. При отрицательных значениях $\frac{\partial h(x, t)}{\partial x}$ подземные воды перемещаются в направлении возрастающих значений x , при положительных значениях сток происходит в направлении убывающих значений x .

Предыдущие исследования

Целесообразно рассмотреть существующие характерные методы аналитического решения уравнения (2) применительно к гидрогеологическим задачам.

Точные решения. П. Полубариновой-Кочиной [3] даны точные решения уравнения (2) в полубесконечном интервале изменений $0 \leq x \leq \infty$ при условиях $[h(0, t) = h_1 = \text{const}, h(\infty, t) = 0, h(x, 0) = 0]$ и $[h(0, t) = 0, h(\infty, t) = h_1, h(x, 0) = h_1]$. Эти решения соответствуют случаю мгновенного подъема или спада уровня воды в водоеме при горизонтальном начальном залегании поверхности подземных вод в полубесконечном водовмещающем пласте.

Т. Баренблатт [4] решил аналогичное уравнение также в полубесконечном интервале изменений $0 \leq x \leq \infty$, причем краевые и начальные условия могут быть приведены к интересующему нас виду

$$[h(0, t) = bt^c, h(\infty, t) = 0, h(x, 0) = 0],$$

где $c \geq 0$, b — константы.

Ж. Буссинек [1] решил уравнение (2) в конечном интервале $0 \leq x \leq l$ при условиях $[h(0, t) = 0, \partial h(l, t)/\partial x = 0, h(x, 0) = gF(x/l)]$, где $F(x/l)$ — некоторая нелинейная функция от x , не совпадающая с параболической зависимостью Дюпюи (5); g — константа.

Решения, полученные при помощи линеаризации исходного уравнения. Один из способов линеаризации уравнения (2), называемый здесь первым, сводится к осреднению проводимости пласта \bar{hk} в пространстве и во времени [1, 5]. Тогда уравнение (2) представляется в виде

$$a \partial^2 h / \partial x^2 = \partial h / \partial t, \quad (8)$$

где $a = \bar{hk}/\mu > 0$ — коэффициент уровнепроводности; \bar{h} — некоторая осредненная глубина потока подземных вод.

По мнению Н. Веригина [6, 7], описанный способ линеаризации уравнения (2) должен привести при расчетах к значительным погрешностям. По физической сущности уравнения (8) уровень грунтовых вод при приближении режима фильтрации к стационарному стремится к прямой линии, хотя на самом деле он должен представлять собой большей частью параболическую кривую.

Тем не менее в гидрогеологии известен ряд частных решений уравнения (2), линеаризованного по первому способу.

С. Аверьяновым [8] приводятся решения применительно к следующим условиям:

$$[h(0, t) = 1, \partial h(l, t)/\partial t = 0, h(x, 0) = 0]$$

$$[h(0, t) = 1, h(l, t) = 0, h(x, 0) = 0]$$

$$[h(0, t) = 1, \partial h(l, t)/\partial x = (m/l) \partial h/\partial t, h(0, t) = 1],$$

причем m — константа.

В. Шестаков [5] дает решения для условий

$$\begin{aligned} & [h(0, t) = h_1 = \text{const}, \quad h(l, 0) = h_2 = \text{const} \\ & h(l, t) = h_3 = \text{const}, \quad h(x, 0) = h_1 + (h_2 - h_1)x/l \\ & [\partial h(0, t)/\partial h = 0, \quad h(l, t) = h_2 = \text{const}, \quad h(x, 0) = f(x)], \end{aligned}$$

где $f(x)$ — линейная функция от x .

Решение Х. Купера и М. Рорабога (Cooper, Rogabaugh) [9] выведено при краевых и начальных условиях

$$h(0, t) = (\delta^2 + \omega^2) (1 - \cos \omega t) \exp [(2\delta \arctan \omega/\delta)/\omega]/2\omega^2 \quad (9)$$

и

$$\partial h(l, t)/\partial x = 0, \quad h(x, 0) = 0,$$

где $\omega = 2\pi/t$, причем t — продолжительность периода колебания возмущения на краю $x = 0$; δ — коэффициент, определяющий степень асимметрии синусоидального колебания.

Второй способ линеаризации уравнения (2) заключается в следующем [5-7].

Уравнение (2) умножается на h , причем в левой части последняя заменяется на осредненную \bar{h} . Вводится новая переменная

$$u = h^2/2, \quad (10)$$

вследствие чего получается

$$a\partial^2 u/\partial x^2 = \partial u/\partial t, \quad (11)$$

где $a = \bar{kh}/\mu \approx \overline{kh}/\mu > 0$.

Уравнение (11) является линейным в отношении функции u . Оно может быть решено при начальном условии

$$u(x, 0) = Ax + B, \quad (12)$$

где A и B — постоянные, определяемые интегрированием уравнения

$$a\partial^2 u/\partial x^2 = 0, \quad (13)$$

которое описывает стационарный режим фильтрации. Можно принять, что $A = (h_l^2 - h_0^2)/2l$ и $B = h_0^2/2$, тогда

$$h = [h_0^2 + (h_l^2 - h_0^2)x/l]^{1/2} \quad (14)$$

(имеется в виду, что реальны только значения $h > 0$).

Выражение (14) описывает свободную поверхность плоского в разрезе потока грунтовых вод при стационарном режиме фильтрации и совпадает с условием (5).

Н. Веригиным [7] дано решение уравнения (2) с применением второго описанного способа его линеаризации для условий

$$\begin{aligned} & [h(0, t) = h_1 = \text{const}, \quad h(l, 0) = h_2 = \text{const}, \quad h(l, t) = h_3 = \text{const} \\ & h(x, 0) = [h_1^2 + (h_2^2 - h_1^2)x/l]^{1/2} \quad \text{и} \\ & [kh(0, t)\partial h(0, t)/\partial x = r = \text{const}, \quad h(l, 0) = h_1 = \text{const} \\ & h(l, t) = h_2 = \text{const}, \quad h(x, 0) = (h_1^2 - 2rx/k)^{1/2}]. \end{aligned}$$

Разработаны также способы изучения функции $h(x, t)$ при изменении граничного условия $h(0, t)$ в виде ступенчатого и ломаного графиков [5, 7, 10].

Способы решения

Для решения поставленной проблемы воспользуемся описанным выше вторым способом линеаризации уравнения (2). В соответствии с этим требуется решить уравнение (11) при граничных условиях

$$u(0, t) = h^2(0, t)/2 = u_0(t); \quad u(l, t) = h^2(l, t)/2 = u_l(t) \quad (15)$$

в начальном условии

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= \{h_0^2(0) + [h_l^2(0) - h_0^2(0)]x/l\}/2 = \\ &= u_0(0) + [u_l(0) - u_0(0)]x/l \end{aligned} \quad (16)$$

в конечном интервале изменений x (3).

Поскольку имеется решение аналогичного уравнения при таких же крайних условиях [11], воспользуемся им и здесь. Тогда после замены обозначений и перехода к размерным величинам (исходное решение выведено в безразмерной форме) получим:

$$u(x, t) = u_0(t) + [u_l(t) - u_0(t)]x/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l^2 \sin i\pi x/l)/ai^3\pi^3]v_i(t), \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} v_i(t) &= \partial[(-1)^i u_l(t) - u_0(t)]/\partial t - \\ &- \{\partial[(-1)^i u_l(0) - u_0(0)]/\partial t\} \exp[-(i\pi/l)^2 at] - \\ &- \int_0^t \{\partial^2[(-1)^i u_l(\theta) - u_0(\theta)]/\partial \theta^2\} \exp[a(i\pi/l)^2(\theta - t)]d\theta. \end{aligned} \quad (18)$$

Заменяя на основе соотношения (10) переменные, получим выражение, описывающее распределение мощности потока грунтовых вод*:

$$\begin{aligned} h(x, t) &= \{[h_0^2(0) + (h_l^2(0) - h_0^2(0))x/l] + \\ &+ \sum_{i=1}^{\infty} [(l^2 \sin i\pi x/l)/2ai^3\pi^3]\chi_i(t)\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_i(t) &= \partial[(-1)^i h_l^2(t) - h_0^2(t)]/\partial t - \\ &- \{\partial[(-1)^i h_l^2(0) - h_0^2(0)]/\partial t\} \exp[-(i\pi/l)^2 at] - \\ &- \int_0^t \{\partial^2[(-1)^i h_l^2(\theta) - h_0^2(\theta)]/\partial \theta^2\} \exp[a(i\pi/l)^2(\theta - t)]d\theta. \end{aligned} \quad (20)$$

Имея в виду, что по формуле (6) и соотношению (10)

$$q(x, t) = \bar{k}h(x, t)\partial h(x, t)/\partial x = \bar{k}\partial u(x, t)/\partial x, \quad (21)$$

получим на основе выражений (17) — (21) формулу для мгновенного расхода потока грунтовых вод:

$$q(x, t) = \bar{k}\{[h_l^2(t) - h_0^2(t)]/2l + \sum_{i=1}^{\infty} [(l \cos i\pi x/l)/ai^2\pi^2]\chi_i(t)\}. \quad (22)$$

* Здесь не учитывается наличие промежутка высачивания, что обусловлено несовершенством гидравлической теории движения грунтовых вод Дюпюи—Форхгеймера [3, 12]. Вследствие этого действительная ордината кривой депрессии $h(x)$ $\lim_{x \rightarrow l} h_1 + \varepsilon$ при $x \rightarrow l$ отличается от вычисленной по формуле (5), поскольку $\varepsilon > 0$.

Формула (19) не учитывает также поднятие поверхности грунтовых вод под влиянием капиллярных сил.

Суммарный расход потока грунтовых вод за промежуток времени от 0 до t согласно формулам (7) и (22) выражается в виде

$$Q(x, t) = \bar{k} \int_0^t [h^2(\theta) - h_0^2(\theta)]/2l + \sum_{i=1}^{\infty} [(l^2 \cos i\pi x/l)/ai^2\pi^2] \chi_i(\theta) d\theta. \quad (23)$$

Дополнительные соображения

Водовмещающий пласт горизонтально-слоистого строения. При горизонтально-слоистом строении водовмещающего пласта проницаемость является некоторой заданной функцией $k(z)$ от вертикальной координаты z . Доказывается [12], что в таком случае распределение мощности водоносного горизонта описывается уравнением

$$\bar{a} \partial^2 G / \partial x^2 = \partial G / \partial t. \quad (24)$$

Здесь

$$G = \int_0^h (z - h) k(z) dz \quad (25)$$

— вспомогательная функция, называемая потенциалом Гиринского [12, 13];

$$\bar{a} = (1/\mu h) \int_0^h k(z) dz > 0.$$

Уравнение (24) является обобщением уравнения (2) — нетрудно убедиться, что при постоянной проницаемости пласта в вертикальном направлении $G = -kh^2/2$ и $\bar{a} = \bar{k}h/\mu$, что соответствует второму описанному выше способу линеаризации уравнения (2).

Уравнение (23) линейно относительно функции G .

Таким образом, для определения функции распределения мощности $h(x, t)$ при горизонтально-слоистом строении водовмещающего пласта необходимо решить уравнение (23) при граничных условиях

$$G(0, t) = G_0(t), \quad G(l, t) = G_l(t) \quad (26)$$

и начальном условии

$$G(x, 0) = G_0(0) + [G_l(0) - G_0(0)]x/l. \quad (27)$$

Учитывая, что уравнения (11) и (24), а также краевые условия (15), (16) и (26), (27) аналогичны, можно на основе выражения (17) написать

$$G(x, t) = G_0(t) + [G_l(t) - G_0(t)]x/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l^2 \sin i\pi x/l)/ai^3\pi^3] \gamma_i(t), \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_i(t) = & \partial[(-1)^i G_l(t) - G_0(t)]/\partial t - \\ & - \{\partial[(-1)^i G_l(0) - G_0(0)]/\partial G\} \exp[-(i\pi/l)^2 at] - \\ & - \int_0^t \{\partial^2[(-1)^i G_l(\theta) - G_0(\theta)]/\partial \theta^2\} \exp[a(i\pi/l)^2(\theta - t)] d\theta. \end{aligned} \quad (29)$$

Мощность потока подземных вод в любом сечении легко определяется при помощи графика связи $G(h)$, построенного по соотношению (25) [5].

Поскольку доказано [13, 14], что

$$q = \partial G / \partial x, \quad (30)$$

то на основе выражений (6), (7), (28), (29) и (30) получим формулу для мгновенного расхода:

$$q(x, t) = [G_1(t) - G_0(t)]/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l \cos i\pi x/l) / ai^2\pi^2] \gamma_i(t) \quad (31)$$

и для суммарного расхода:

$$Q(x, t) = \int_0^t \{ [G_1(\theta) - G_0(\theta)]/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l \cos i\pi x/l) / ai^2\pi^2] \gamma_i(\theta) \} d\theta, \quad (32)$$

применительно к условиям водовмещающего пласта горизонтально-слоистого строения.

Водовмещающий пласт неоднородного строения. Строго однородные или горизонтально-слоистые водовмещающие пласты встречаются в природе довольно редко. Реальные водовмещающие пласты часто являются неоднородными за счет литологической изменчивости слоев.

В таких условиях, по В. Шестакову [5], влияние нелинейности исходного дифференциального уравнения (2) не имеет серьезного значения, так как влияние колебаний уровней грунтовых вод на проводимость hk оказывается меньшим, чем влияние неоднородности пласта и на проводимость, и на коэффициент урвннепроводности. Поэтому можно проводимость пласта hk считать постоянной. В частности, такая предпосылка хорошо выполняется в случае пластов, сложенных аллювиальными отложениями, проницаемость которых с глубиной обычно увеличивается.

Следует также отметить, что в пластах неоднородного строения депрессионная поверхность потока подземных вод уже не соблюдает зависимости Дюпюи (5). По В. Шестакову [5], она может быть аппроксимирована без существенной погрешности прямой линией.

Следовательно, в сложных геологических условиях оправдывается применение уравнения (8) для решения фильтрационных задач [9].

Согласно вышеприведенному следует решить уравнение (8) при граничных условиях

$$h(0, t) = h_0(t), \quad h(l, t) = h_l(t) \quad (33)$$

и начальном условии

$$h(x, 0) = h_0(0) + [h_l(0) - h_0(0)]x/l. \quad (34)$$

В силу аналогии между уравнениями (8) и (11), а также условиями (15), (16) и (33), (34) можно написать функцию распределения мощности для водовмещающего пласта неоднородного строения:

$$h(x, t) = h_0(t) + [h_l(t) - h_0(t)]x/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l \sin i\pi x/l) / ai^2\pi^2] \varphi_i(t), \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_i(t) = & \partial[(-1)^i h_l(t) - h_0(t)] / \partial t - \\ & - \{ \partial[(-1)^i h_l(0) - h_0(0)] / \partial t \exp[-(i\pi/l)^2 at] \} - \\ & - \int_0^t \{ \partial^2[(-1)^i h_l(\theta) - h_0(\theta)] / \partial \theta^2 \} \exp[a(i\pi/l)^2(\theta - t)] d\theta. \end{aligned} \quad (36)$$

Соответственно на основе выражений (6), (7) и (35) получим формулы для мгновенного и суммарного расходов потока подземных вод в неоднородном пласте:

$$q(x, t) = \bar{k}h(x, t) \{ [h_1(t) - h_0(t)]/l + \sum_{i=1}^{\infty} [(2l \cos i\pi x/l)/ai^2\pi^2] \varphi_i(t) \} \quad (37)$$

$$\text{и } Q(x, t) = \int_0^t q(x, \theta) d\theta. \quad (38)$$

Оценка естественных ресурсов подземных вод. Естественные ресурсы представляют собой обеспеченный питанием приток или отток подземных вод; количественным их выражением является расход рассматриваемого водоносного горизонта на всей площади его распространения [14].

Для определения естественных ресурсов плоского в разрезе водоносного горизонта следовало бы решить уравнение

$$\partial(hk\partial h/\partial x)/\partial x + \omega = \mu\partial h/\partial t. \quad (39)$$

Здесь ω в сущности неизвестная функция, поскольку в настоящее время не имеется достоверных методов ее прямого определения.

Но, с другой стороны, уровень подземных вод в междуречном массиве подвергается сезонным колебаниям в соответствии с изменением инфильтрации или испарения, так как $h(x/l)$ является некоторой функцией и от ω . Следует отметить, что при $\omega > 0$ $h(x/l, \omega) > h(x/l)$, при $\omega = 0$ $h(x/l, \omega) = h(x/l)$ и при $\omega < 0$ $h(x/l, \omega) < h(x/l)$.

Поэтому, если за начало изучаемого потока принимать некоторое новое сечение ($0 = x'$) в области его питания, где условия сезонного изменения напора выяснены (напр., при помощи наблюдательного колодца, см. рис. б), то, по-видимому, можно аппроксимировать уравнение (39) уравнением (2) или (24). При этом необходимо соблюдать условие, чтобы водораздел подземных вод не оказался между принятым начальным сечением потока и поверхностным водоемом.

Вычисление естественных ресурсов подземных вод производится для расчетного сечения потока $x=0$ и $x=l$ по формулам (23), (32) или (38) в зависимости от конкретных геолого-гидрогеологических условий. Последние определяют и погрешность, обусловленную аппроксимацией уравнения (39).

Методы вычислений

Хотя достоинством полученных формул (19), (22), (23), (28), (31), (32), (35), (37) и (38) является возможность учитывать произвольные граничные условия, это обстоятельство вызывает и специфические осложнения при расчетах.

Природные граничные условия представляют собой в сущности непрерывные и достаточно гладкие функции времени и имеют в каждой точке производную. Но в нашем распоряжении они заданы некоторой совокупностью дискретных значений наблюдений водомерных постов, т. е. таблично. Это служит затрудняющим обстоятельством при решении с моделированием конкретных природных граничных условий, так как использование полученных формул требует вычисления производных $\partial/\partial t$ и $\partial^2/\partial t^2$ от функций $h_0(t)$, $h_1(t)$, $h_0^2(t)$, $h_1^2(t)$, $G_0(t)$ и $G_1(t)$.

Для преодоления трудностей, связанных с дифференцированием и последующим интегрированием эмпирических функций граничных усло-

вий, рекомендуем их предварительно аппроксимировать полиномами Чебышева.

При изучении общетеоретических вопросов динамики режима фильтрационного потока желательны природные граничные условия выразить через подходящие аналитические функции. Так, например, для выяснения влияния паводков можно последние аппроксимировать периодической функцией (9).

Полученные формулы содержат функциональные ряды частично под знаком интеграла. Их вычисление вручную с необходимой точностью практически невозможно. Для выполнения этой работы целесообразно пользоваться быстродействующей вычислительной машиной.

Машинное вычисление сопровождается еще одним дополнительным преимуществом — оно позволяет включить в основную программу вычислений подпрограммы, которые надлежащим образом обрабатывают исходные данные, сглаживают в них влияние случайностей и неточностей наблюдений. Например, можно пользоваться программой для приближения эмпирической функции полиномами Чебышева [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Boussinesq J., Recherches théoriques sur l'écoulement des nappes d'eau infiltrées dans le sol, J. math. pures et appl., Sér. 5, 10, fasc. 1 (1904).
2. Forchheimer P., Hydraulik, Leipzig u. Berlin, 1930.
3. Полубаринова-Кочина П. Я., Теория движения грунтовых вод, М., 1952.
4. Баренблатт Г. И., О некоторых неустановившихся движениях жидкости и газа в пористой среде, Прикл. матем. и механика, 16, вып. 1 (1952).
5. Шестаков В. М., Теоретические основы оценки подпора, водопонижения и дренажа, М., 1965.
6. Веригин Н. Н., О неустановившемся движении грунтовых вод вблизи водохранилищ. Докл. АН СССР, нов. сер., 66, № 6 (1949).
7. Абрамов С. К., Биндеман Н. Н., Бочевер Ф. М., Веригин Н. Н., Влияние водохранилищ на гидрогеологические условия прилегающих территорий, М., 1960.
8. Костяков А. Н., Фаворин Н. Н., Аверьянов С. Ф., Влияние оросительных систем на режим грунтовых вод, Сб. 1, М., 1956.
9. Cooper H. H., Rogabaugh M. J., Changes in ground-water movement and bank storage caused by flood waves in surface streams, Geological Survey Research, Geological Survey Professional Paper 475-B, Washington, 1963.
10. Чжан Вей-цинъ, Неустановившийся режим грунтовых вод под влиянием орошения. Влияние орошения на режим грунтовых вод, Сб. II, М., 1959.
11. Валлнер Л. К., Применение гармонического анализа для изучения динамики напора и стока одномерного потока подземных вод с напорной поверхностью, Изв. АН ЭССР. Химия. Геология, 16, № 2 (1967).
12. Аравин В. И., Нумеров С. Н., Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде, М., 1953.
13. Гиринский Н. К., Комплексный потенциал потока со свободной поверхностью в пласте относительно малой мощности при $k = \bar{f}(z)$, Докл. АН СССР, 51, № 5 (1946).
14. Куделин Б. И., Принципы региональной оценки естественных ресурсов подземных вод, М., 1960.
15. Пукк К., Приближение функции, заданной таблицей с постоянным шагом по методу наименьших квадратов при помощи ортогональных полиномов Чебышева, Программы для ЭЦВМ «Минск-2», вып. 1, Таллин, 1965.

L. VALLNER

HARMOONILISE ANALÜÜSI KASUTAMINE ÜHEMÖÖTMELISE VABAPINNALISE MITTESTATSIONAARSE PÕHJAVEEVOLU UURIMISEKS

Vabapinnalist ühemöötmelist mittestatsionaarset põhjaveevoolu kirjeldav mitte-lineaarne diferentsiaalvõrrand (2) on muutujate vahetust kasutades lähendatav lineaarsete võrranditega (8) või (11). Võrrandi (11) lahendamine raja- ning altingimustel (15)—(16) annab avaldised põhjaveevoolu hüdraulilise rõhu jaotuse (19), hetkelise vooluhulga (22) ning summaarse vooluhulga (23) jaoks homogeenses ja isotroopses kihis.

Girinski funktsiooni (25) abil on võimalik leida analoogilised valemid (28), (31) ja (32) horisontaalkihilise veehorisondi jaoks; korrapäratult kihilise veehorisondi puhul on vastavateks lähenditeks avaldised (35), (37) ning (38), mis saadakse võrrandi (8) lahendamisel rajatingimustel (33)—(34).

Vabapinnalise põhjaveevoolu looduslike ressursside arvutamiseks võib kasutada valemeid (23), (33) ja (38); selleks peab tundma põhjaveetaseme kõikumise iseloomu ühes punktis veehorisondi tootumisalal.

Empiiriliste funktsioonidena antud looduslikke rajatingimusi on soovitatav lähendada Tšebõševi polünoomidega.

L. VALLNER

APPLICATION OF HARMONIC ANALYSIS IN THE STUDY OF THE NONSTEADY ONE-DIMENSIONAL FLOW OF UNCONFINED GROUND WATER

The nonlinear differential equation (2) defining the nonsteady one-dimensional flow of unconfined ground water may be approximated, by changing of variables to linear equations (8) or (11). The solution of equation with boundary and initial conditions (15) and (16) yields expressions for the distribution of the hydraulic head of the ground water (19), for the flow at the given moment (22) and the summary flow (23) in a homogeneous and isotropic stratum.

With the help of Girinski's function (25) it is possible to find analogous formulas (28), (31) and (32) for a horizontally stratified water horizon; in the case of an irregularly stratified water horizon, the corresponding approximations are the expressions (35), (37) and (38), which are obtained by the solution of formula (8) in boundary and initial conditions (33)—(34).

For a computation of the natural resources of unconfined ground water, one may use formulas (23), (33) and (38), in order to do this one must know the character of the fluctuation of the ground water level in a point of the recharge area of the water horizon.

It is advisable to approximate the natural boundary conditions, given as empiric functions, with Chebyshev polynomials.

LÜNIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ПЫЛМА

О ПЕРЕХОДНОЙ ПОЛОСЕ МЕЖДУ СЕВЕРНОЙ И ОСЕВОЙ
ФАЦИАЛЬНЫМИ ЗОНАМИ ОРДОВИКА ПРИБАЛТИКИ

L. PÕLMA. BALTIKUMI ORDOVIITSIUMI FATSIAALSE PÕHJA- JA
KESKVÕONDI ÜLEMINEKUALAST

L. PÕLMA. ON THE TRANSITIONAL AREA BETWEEN THE NORTHERN AND
AXIAL LITHOFACIES ZONES OF THE EAST BALTIC ORDOVICIAN

В ордовикских отложениях северной части Прибалтики прослеживается четкая фациальная зональность, позволяющая выделять здесь северную и осевую фациальные зоны бассейна (Мянниль, 1966).

Так, нижнеордовикские отложения в северной зоне сложены сравнительно мало-мощными, в основном зеленовато-серыми детритовыми известняками с глауконитом и железистыми оолитами; часто встречаются поверхности перерыва. Одновозрастные отложения в осевой зоне представлены более мощными детритовыми глинистыми известняками и мергелями красновато-коричневого цвета. Средний ордовик в северной фациальной зоне сложен мощной толщей зеленовато-серых детритовых известняков с прослоями мергелей, а местами (Северо-Восточная Эстония и западная часть Ленинградской области) прослоями кукурерита. Соответствующие отложения в осевой зоне представлены снизу вверх: 1) зеленовато-серыми скрытокристаллическими известняками с частыми неясными поверхностями перерыва, 2) микрокристаллическими известняками с пиритизированным детритом, 3) мергелями и карбонатными глинами небольшой мощности. Верхнеордовикские отложения, за исключением одного лишь поркуниского горизонта, в северной фациальной зоне образуют толщу чередования, в которой светло-серые скрытокристаллические известняки преобладают над зеленовато-серыми глинистыми известняками. В осевой зоне породы такого же возраста представлены снизу вверх: 1) чередующимся комплексом черных аргиллитов, зеленовато-серых мергелей и скрыто-кристаллических известняков, 2) красновато-коричневыми мергелями и глинистыми известняками, 3) скрытокристаллическими известняками и 4) серыми мергелями. Ордовик в Северной Прибалтике венчается комплексом сложного строения очень мелко-водных отложений поркуниского горизонта.

Охарактеризованные выше северная (эстонская, по терминологии Р. Мянниля, 1966) и осевая (шведско-латвийская) фациальные зоны, судя по литологическим признакам слагающих их отложений, отличаются друг от друга довольно четко и отнесение конкретных разрезов к той или другой зоне в общем не вызывает особых затруднений. Тем не менее граница между указанными фациальными зонами проявляется более или менее четко только в отношении отдельных стратиграфических подразделений.

ний, в отношении же ордовика в целом она имеет переходный характер. Выражается это не только в постепенности перехода одних характерных типов отложений в другие, но и в наличии узких литофациальных полос, сложенных специфическими типами пород. В результате этого мы вправе проводить линейную границу между фациальными зонами только в первом приближении и на схемах мелкого масштаба (ср. Мянниль, 1966). При более конкретном рассмотрении фациальности ордовикских отложений данного региона, однако, следует выделять особую зону фациального перехода, которую мы ниже условно называем переходной полосой.

Переходная полоса между северной и осевой фациальными зонами (см. рисунок) прослеживается в виде дугообразной полосы шириной от 40 до 80 км. На западе она проходит практически по Ирбенскому проливу, охватывая самую северную часть полуострова Курземе, продолжается в направлении г. Пярну и дальше к северо-востоку, в направлении пос. Выхма, а в районе Чудского озера расширяется и поворачивает на юг. Северная граница переходной полосы, вероятно, в значительной степени совпадает с зоной наибольших твердо установленных тектонических нарушений в Эстонии (с амплитудой по ордовикским породам 20 и более метров), протягивающихся по линии Ахтме—Пярну, которая, с другой стороны, совпадает с позднеледниковой шарнирной линией (Орвику, 1960).

Ордовик переходной полосы к настоящему времени вскрыт уже многочисленными скважинами, из которых особо следует указать Пярну, Выхма, Лаэва и Ныва.

Ниже несколько подробнее рассматриваются распространение и самые общие черты литологии переходной полосы.

Более определенно можно говорить о наличии переходной полосы

уже начиная с отложений волховского горизонта (V_{II}). Она прослеживается в виде сравнительно узкой (~ 40 км) полосы от Пярнуского залива на северо-восток к северному берегу Чудского озера. Примерно такая же конфигурация сохраняется в кундаском (V_{III}) и азериском (C_{Ia}) горизонтах. Только в восточной части рассматриваемой территории полоса несколько смещена к югу. Литологически эта часть ордовикского разреза в переходной полосе характеризуется пестроцветными (желтые и красновато-коричневые пятна), детритовыми (частично пиритизированный), отчасти глинистыми известняками (скв. Лаэва, Эймаа и др.). В виде прослоев отмечено содержание псевдоолитов железа и мелкозернистого глауконита.

В ласнамягиском горизонте (C_{Ib}) переходная полоса прослеживается

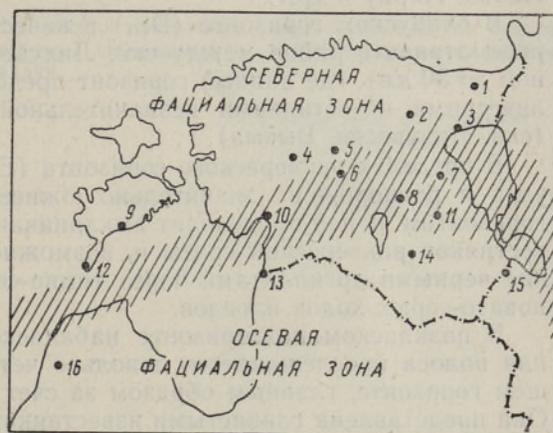


Схема расположения переходной полосы между основными фациальными зонами ордовика в северной части Прибалтики.

Скважины: 1 — Раузерве; 2 — Камарику; 3 — Раннапунгья; 4 — Лихувески; 5 — Эймаа; 6 — Выхма; 7 — Ныва; 8 — Лаэва; 9 — Кингисеп; 10 — Пярну; 11 — Каагвере; 12 — Охесааре; 13 — Икла; 14 — Отепя; 15 — Петсери; 16 — Пилтене.

главным образом в своих прежних границах, она только незначительно сдвинута к югу. Характерные особенности отложений заключаются здесь в их пестроцветности и значительной глинистости, а также в наличии шамозитовых оолитов, которые особенно обильны в северо-восточной части данной территории (скв. Ныва и др.).

В ухакуском горизонте (C_{Ic}) рассматриваемая полоса как бы расширена к югу. Она выражена чередованием глинистых известняков и мергелей, характерных для северной фациальной зоны, со скрытокристаллическими известняками, характерными для осевой зоны (скв. Лаэва, Ныва и др.).

В курузеском горизонте (C_{II}) переходная полоса ввиду сравнительно небольших литологических различий между отложениями северной и осевой зон и постепенности их перехода не выделяется.

В пределах идавереского (C_{III}), йхвиского (D_I) и кейлаского (D_{II}) горизонтов контуры переходной полосы очень устойчивы и почти не отличаются от таковых в ухакуском горизонте. В этой части ордовикского разреза в данной полосе наблюдается значительное уменьшение мощностей отложений и существенное увеличение их глинистости (скв. Лаэва, Пярну и др.).

В оандуском горизонте (D_{III}) в качестве переходной полосы можно рассматривать район между скв. Лихувески и Чудским озером (шириной до 30 км), где данный горизонт представлен только скрытокристаллическими известняками незначительной (не более 0,5 м) мощности (скв. Лихувески, Выхма).

В пределах раквереского горизонта (E) переходная полоса довольно узка и расположена значительно южнее по сравнению с оандуским горизонтом. В ней происходит выклинивание скрытокристаллических известняков раквереской свиты и, возможно, их предполагаемое замещение черными аргиллитами через темно-серые мергели с обилием зеленовато-серых ходов илоедов.

В пазкнаском подгоризонте набалаского горизонта ($F_{Ia\alpha}$) переходная полоса прослеживается довольно четко, она шире, чем в предыдущем горизонте, главным образом за счет расширения полосы к северу. Она представлена глинистыми известняками с мелкими зернами глауконита (скв. Лаэва, Отепя и др.).

В сауньяском подгоризонте ($F_{Ia\beta}$) литологические различия между северной и осевой фациальными зонами не наблюдаются. В пределах предполагаемой переходной полосы отмечено только резкое уменьшение мощности светло-серых скрытокристаллических известняков (скв. Пярну, Эймаа, Лаэва и др.).

Напротив сауньяского подгоризонта в вормсиском горизонте (F_{Ib}) переходная полоса вырисовывается четко в границах характерного распространения. Она представлена зеленовато-серыми (с фиолетовыми пятнами) мергелями и глинистыми известняками с мелкозернистым глауконитом (скв. Лаэва, Каагвере).

В нижней части пиргуского горизонта (F_{Ic}^1) переходная полоса по контурам в основном совпадает с таковой вормсиского горизонта. Подгоризонт представлен здесь пестроцветными (преобладают красновато-коричневые и желтые пятна) глинистыми детритовыми известняками (скв. Пярну, Лаэва).

В верхней части пиргуского горизонта (F_{Ic}^2) расположение переходной полосы уже неясное. Можно предполагать, что в районе характерного развития переходных пород подгоризонт представлен серого цвета глинистыми известняками и мергелями с редкими прослоями скрыто-до микрокристаллического известняка (скв. Лаэва и др.).

В центральной части Эстонии, в районе пос. Выхма, в пределах переходной полосы распространены массивные скрытокристаллические биогермные известняки пиргуского возраста (скв. Выхма). Мощность этих известняков 45 и более метров.

В поркуниском горизонте (F₁₁) переходная полоса по имеющимся данным литологически не прослеживается.

Таким образом можно заключить, что между северной и осевой фаціальными зонами ордовика в северной части Прибалтики более или менее ясно прослеживается полоса, которая представлена либо чередующимся комплексом пород из основных зон, либо характерными только для этой полосы переходными типами пород. По сравнению с основными зонами переходной полосе свойственны также значительные изменения мощностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мянниль Р. М., 1966. История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин.
2. Орвику К. К., 1960. О нестектонических движениях в Эстонской ССР на основе геологических данных, Материалы совещания по вопросам неотектонических движений в Прибалтике, Таллин.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/III 1967

SISUKORD

H. Raudsepp, O. Kirret. Põlevkivikeemia arenemistest	179
J. Eisen, S. Rang, V. Kask, O. Eisen. Tsükloolefiinsete süsivesinike spektraalanalüüsi infrapunases piirkonnas. II. Resümee	200
I. Klesment. Ketonide analüüs kromatograafiliste meetoditega. Resümee	216
S. Faingold, M. Korv, V. Teedumäe. Mõningatest seaduspärasustest benseeni alküülimisel I-noneeniga. Resümee	222
H. Martinson, A. Kolk. Titaantsüklopentadienüülühendite ja alumiiniumalküülide komplekside kasutamine polümerisatsiooni katalüsaatorina	223
H. Palmre. Plii- ja tsingimaagi ilmungi tekstuuriised iseärasused Eesti NSV-s. Resümee	237
M. Rubel, T. Modzalevskaja. Uusi siluri brahhiopode sugukonnast Athyrididae. Resümee	247
A. Miidel. Andmeid Põhja-Eesti orgude geomorfoloogiast. Resümee	261
L. Vallner. Harmoonilise analüüsi kasutamine ühemõõtmelise vabapinnalise mittetatsionaarse põhjaveevoolu uurimiseks. Resümee	271

LÜHIAURIMUSI

L. Põlma. Baltikumi ordoviitsiumi fatsiaalse põhja- ja keskviõndi üleminekuualast	272
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

И. Эйхфельд. К 50-летию Великого Октября	175
Карл Орвику. Развитие геологических наук в Советской Эстонии	185
Ю. Эйзен, С. Ранг, В. Каск, О. Эйзен. Инфракрасные спектры некоторых углеводородов циклогексенового ряда. Сообщение второе	194
И. Клесмент. Анализ кетонов хроматографическими методами	201
С. Файнгольд, М. Корв, В. Тээдумяэ. О некоторых закономерностях алкилирования бензола 1-ноненом	217
Х. Мартинсон, А. Кольк. Использование комплексов циклопентаденилтитан-оксихлорида с алкилами алюминия в качестве катализатора полимеризации этилена. <i>Резюме</i>	228
Х. Пальме. Текстурные особенности руд свинцово-цинкового рудопроявления в Эстонской ССР	229
М. Рубель, Т. Модзалевская. Новые силурийские брахиоподы семейства Athyrididae	238
А. Мийдел. Некоторые черты геоморфологии долин Северной Эстонии	250
Л. Валлнер. Применение гармонического анализа для изучения нестационарного режима одномерной фильтрации потока подземных вод со свободной поверхностью	262

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. Пылма. О переходной полосе между северной и осевой фациальными зонами ордовика Прибалтики	272
--	-----

CONTENTS * INHALT

H. Martinson, A. Kolk. Complexes of $(C_5H_5TiOCl)_3$ with aluminium alkyl compounds used as polymerisation catalysts of ethylene. <i>Summary</i>	228
M. Rubel, T. Modzalevskaya. New Silurian brachiopods of the family Athyrididae. <i>Summary</i>	248
A. Miidel. Data on the geomorphology of North-Estonian valleys. <i>Summary</i>	261
L. Vallner. Application of harmonic analysis in the study of the nonsteady one-dimensional flow of unconfined ground water. <i>Summary</i>	271
*	
J. Eisen, S. Rang, V. Kask, O. Eisen. Beitrag zur Ultrarotspektroskopie zykloloefinischer Kohlenwasserstoffe. II. <i>Zusammenfassung</i>	200
I. Klesment. Analyse der Ketone durch chromatographische Methoden. <i>Zusammenfassung</i>	216
S. Faingold, M. Korv, V. Teedumäe. Über einige Regelmäßigkeiten bei der Alkylierung Benzols mit 1-Nonen. <i>Zusammenfassung</i>	222
H. Palmre. Über die Texturen der Blei-Zinkerzeerscheinungen in der Estnischen SSR. <i>Zusammenfassung</i>	237

SHORT COMMUNICATIONS

L. Põlma. On the transitional area between the northern and axial lithofacies zones of the East Baltic ordovician	272
---	-----

ILMUNUD KIRJANDUST * НОВЫЕ КНИГИ

БАЦАНОВ С. С. и ЗВЯГИНА Р. А. **Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов.** Новосибирск, «Наука», Сиб. отд-ние, 1966.

Т. 1. 386 с. — Библиогр. 98 назв.

ВЕЛЛЮЗ Л., ЛЕГРАН М. и ГРОЖАН М. **Оптический круговой дихроизм. Принципы измерения, применение.** Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 318 с. с илл. — Библиогр. в конце глав.

Вопросы атмосферной циркуляции. [Сб. статей]. М., Гидрометеоздат, Моск. отд-ние, 1967. 154 с. с черт. (Гл. упр. гидрометеорол. службы при СМ СССР. Труды Центр. аэрол. обсерватории. Вып. 73). — Библиогр. в конце статей.

Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. [В 12 т.]. М., «Недра», 1967. (М-во геол. СССР).

Т. 4. Угольные бассейны и месторождения Урала. 476 с. — Библиогр. с. 467—472.

Геологи России — 50-летию Советского государства. [Сб.] М. [ОНТИ ВИЭМС], 1967. 28 с. (Б-чка передового опыта).

ГРЕЙ Г. **Электроны и химическая связь.** Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 234 с. с илл. — Библиогр. 12 назв.

ДЕВДАРИАНИ А. С. **Математический анализ в геоморфологии.** М., «Недра», 1967. 155 с. с черт. — Библиогр. с. 152—154.

ДЖАФФЕ Г. и ОРЧИН М. **Симметрия в химии.** Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 233 с. с черт.

Кадастр торфяников Литовской ССР. По состоянию на 1 янв. 1965 г. Вильнюс, «Минтис», 1966. 192 с. с илл. (Ком. по охране природы при СМ Лит. ССР. Упр. торф. фонда). — На литов. яз.

КАРТВЕЛИШВИЛИ Н. А. **Теория вероятностных процессов в гидрологии и регулировании речного стока.** Л., Гидрометеоздат, 1967. 291 с. с черт. — Библиогр. 97 назв.

Корреляционные связи термодинамических параметров и некоторые вопросы циркуляции свободной атмосферы. [Сб. статей]. М., Гидрометеоздат, Моск. отд-ние, 1967. 86 с. с черт. и карт. (Гл. упр. гидрометеорол. службы при СМ СССР).

Материалы к обоснованию стратиграфической схемы четвертичных отложений Западно-Сибирской низменности. Новосибирск, 1967. 98 с. со схем. (АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т геол. и геофизики). — Библиогр. с. 80—89.

Материалы по стратиграфии и тектонике Урала. [Сб. статей]. Л., «Недра», Ленингр. отд-ние, 1967. 203 с. с илл. (Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та «ВСЕГЕИ». Новая серия. Т. 144). — Библиогр. в конце статей.

МОСКВИТИН А. И. **Стратиграфия плейстоцена Европейской части СССР.** М., «Наука», 1967. 238 с. с илл. (АН СССР. Геол. ин-т. Труды. Вып. 156). — Библиогр. с. 233—236.

Наблюдения серебристых облаков. [Сб. статей. Отв. ред. Ч. И. Виллманн]. М., «Наука», 1967. 136 с. с илл. (АН СССР. Всесоюз. астрон.-геодез. о-во). — Библиогр. в конце статей.

Основы радиационно-химического аппарата строения. М., Атомиздат, 1967. 498 с. с илл. — Библиогр. 605 назв.

Поле излучения Земли как планеты. Л., Гидрометеоздат, 1967. 314 с. с илл. — Библиогр. с. 299—312.

Стратиграфия СССР. В 14 т. М., «Недра», 1966. (АН СССР. М-во геол. СССР. М-во высш. и средн. спец. образования СССР).

Пермская система. 536 с. с черт. — Библиогр. с. 494—527.

СТУПИШИН А. В. **Равнинный карст и закономерности его развития на примере Среднего Поволжья.** Казань, Изд-во Казан. ун-та, 1967. 291 с. с илл. — Библиогр. 384 назв.

Физика и химия твердого состояния органических соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 738 с. с илл. — Библиогр. в конце разделов.

Философские вопросы геологических наук. [Сб. статей]. М., Изд-во Моск. ун-та, 1967. 191 с. — Библиогр. в конце статей.

ФРИДЛЕНДЕР Г., КЕННЕДИ Дж. и МИЛЛЕР Дж. **Ядерная химия и радиохимия.** Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 567 с. с илл. — Библиогр. в конце глав.

ЯКОВЛЕВ А. М. **Лучшая геологоразведочная партия Северо-Западного территориального геологического управления.** Л., «Недра», Ленингр. отд-ние, 1967. 38 с. (Сев.-Зап. территор. геол. упр. нормативно-исслед. партия).

ЯСНОПОЛЬСКИЙ В. Д. **Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью.** Баку, АН АзССР, 1966. 559 с. (АН АзССР. Ин-т нефтехим. процессов). — Библиогр. в тексте.