

## Петуховские содовые озера.

(В Славгородском уезде Омской губ.).

(С диаграммой).

Озера с содержанием значительного количества углекислого натрия, на основании чего они называются содовыми или натронными, встречаются в различных местах земного шара. Кроме известных Египетских озер, лежащих к 3 от дельты Нила в 80 километрах от Каира и доставляющих египетскую соду или так назыв. трону, содовые озера находятся в Индии, Персии, Венгрии, Калифорнии и Мексике. Наиболее крупными являются озера Калифорнии, из которых озеро Моно имеет в длину 22,5 километра при ширине около 14,5 км., а озеро Owen, более известное и еще более значительное, достигает 35,4 километров длины и 12,85 километров ширины. Вода этого озера имеет удельный вес 1,076 и содержит в 1 литре 27,7 гр.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 4,47  $\text{NaHCO}_3$ ; 10,8  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 31,1  $\text{NaCl}$  (и  $\text{KCl}$ )<sup>1)</sup>. Таким образом озеро Owen при его солидных размерах, содержит громадный запас природной соды, которая в настоящее время разрабатывается.

Что касается России, то на ее территории констатированы лишь незначительные содовые месторождения; из озер в литературе<sup>2)</sup> указывается содовое озеро в Эриванской губернии близ села Бурун; вода этого озера содержит 6,6% твердого остатка, состав которого, по анализу Абиха—таков:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ —14,71%;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —10,36%, и  $\text{NaCl}$ —74,61%; сода, по описанию, кристаллизуется в этом озере вместе с серно-кислым натром, каковое обстоятельство однако не увязывается с концентрацией озерной рапы, ибо количество обеих солей в растворе во всяком случае недостаточно для их кристаллизации, даже принимая во внимание высаливающее действие хлористого натрия. Далее, сода встречается в виде выцветов по берегам Каспийского и Аральского морей, точно также вместе с сернокислым натром и хлористым натрием. Наконец, в Сибири<sup>3)</sup> подобные же выветрелости соды указываются в Барабинской степи, близ Охотска и по реке Куртамышу, притоку Тобола (Паллас). О содовых озерах в Сибири нет никаких указаний, и вообще таковые не были, повидимому, известны до открытия Петуховских содовых озер, которые автор посетил летом 1925 г. и к описанию которых переходит.

Петуховские содовые озера находятся в Ключевской даче так назыв. Северного Гатского бора, в 110 км. от г. Славгорода, в 55 км. от ст. Кулунда Кулундинской железной дороги и в 12 км. от большого села Ключи. Ближайшими же поселениями по отношению к озерам являются деревни Северная и Редень; от обеих этих деревень, расположенных у самой опушки бора до содовых озер (в различных направлениях) не более 7 км. Таким образом, описываемые озера лежат не в столь глухих местах, а сравнительно близко к населенным пунктам, и приходится удивляться тому, что до самого последнего времени они оставались неизвестными. Это обстоятельство указывает на то, что в Сибири имеется еще не мало таких уголков, не посещен-

<sup>1)</sup> Любавин. Технич. химия. I, II, с. 230.

<sup>2)</sup> Idem.

<sup>3)</sup> Никитинский. Монография содового производства, с. 98.

ных и не обследованных, ближайшее знакомство с которыми может дать те или другие интересные новинки. Даже и теперь, и притом в самом Славгородском уезде, сведения о них в большинстве случаев очень скудны, и в ответах со стороны местных жителей, на расспросы о Петуховских содовых озерах, обыкновенно разумеются другие Петуховские озера, находящиеся от первых в 25 км. к СВ—возле большого села Петухово.

В одном из этих озер, рапа которых содержит преимущественно хлористый натрий, происходит садка поваренной соли и производится добыча ее с давних пор<sup>1)</sup>, вследствие чего эта Петуховская группа соляных озер пользуется гораздо большей известностью в районе. Об этом обстоятельстве упоминаем здесь с целью устранения путаницы между двумя одноименными группами озер, ничего общего между собою не имеющими.

Как оказалось из расспросов на месте, Петуховская самосадочная сода была давно известна лишь крестьянам ближайших деревень; они возили ее к себе и пользовались ею при стирке белья. Примерно в 1920—21 году на содовые озера обратил внимание начальник почтового отделения с. Ключи (фамилию узнать не удалось) и послал куда то для анализа образец кристаллической озерной соды. Повидимому, в это же, приблизительно, время озерная сода была кем то доставлена в Славгород, и здесь содовая природа Петуховских озер была впервые установлена жителем Славгорода, магистром фармации *М. С. Крестовым* (1921 г.), на основании чего в январе 1922 года озера были признаны имеющими государственное значение<sup>2)</sup>. Впервые эксплуатация Петуховских озер была предпринята частными лицами, гр.гр. *Культепом* и *Кузьмичевым*, которые в 1921 году устроили небольшой завод для добычи соды; работая по контракту от Уэконота, этот завод, как сообщали в Славгороде, существовал до начала 1924 года.

В 1922 году Техническим советом Главхима решено было приступить к постройке завода для кальцинирования соды на Петуховских озерах. Было создано Петуховское содовое строительство, или так назыв. «Содострой». Последним был произведен обмер озер и выполнен ряд работ строительного и мелиоративного характера: построены жилые дома, склады, сушилки; оборудованы подсобные предприятия в деревне Северной: лесопилка, кирпичный завод кустарного типа с напольной печью, небольшая кузница и мукомольная мельница и, наконец, построены дамбы между озерами. Анализа воды содовых озер, повидимому, сделано не было, по крайней мере среди материалов «Содостроя» аналитических данных не найдено, кроме ареометрических измерений. Предпринятая добыча самосадочной соды дала в 1922 году 3315 пудов, и в 1923 году—10195 пудов кристаллической соды. В дальнейшем добыча соды была приостановлена, так как в силу изменившейся конъюнктуры рынка и подвоза уральской соды (кальцинированной и каустической) сбыт Петуховской кристаллической, которая экономически не выдерживает перевозки, не мог быть выполнен с выгодой; мало выгодным представлялось также кальцинирование соды, или переработка ее в каустическую, а потому «Содострой» в 1923 году был ликвидирован, содовые-же озера были переданы Омскому ГСНХ, а от него позднее перешли к Славгородскому Уисполкому, в распоряжении которого они находятся и в настоящее время.

Вот та справка о содовых озерах, которую мы сочли уместным привести, воспользовавшись имевшимися в нашем распоряжении материалами «Содостроя», а также сведениями, полученными на месте, прежде чем перейти к результатам собственных наблюдений.

<sup>1)</sup> *Миротворцев*. Соленые озера и соляной промысел в Алтайском округе, с. 25.

<sup>2)</sup> Сообщено лично *М. С. Крестовым*; эти же сведения им опубликованы в бюллет. Славгород. уездн. местбюро—«В Помощь Учителю». № 1, 1924 г.

Путь к Петуховским содовым озерам лежит от ст. Кулунда, к которой можно подъехать по Кулундинской железной дороге с двух направлений: от ст. Татарская Омской ж. д. (345 верст; два товаро-пассажирских поезда в неделю по расписанию 1924 года), и от гор. Павлодара (100 верст, один поезд в неделю).

От Кулунды прекрасная степная дорога, очень удобная для автомобильного движения, идет все время в южном направлении через селения: Плотавская (26 верст), Ключи (17 верст), Редень (5 верст). От последней деревни, расположенной у самой опушки упомянутого выше Северного бора, громадные сосны которого внезапно вырастают среди однообразия голой степи, до озер 7 верст. Дорога на всем протяжении проходит бором и становится очень тяжелой, так как колеса чуть не по ступицу тонут в рыхлом песке, и требуется не менее 2 часов, чтобы проехать эти 7 верст и добраться до озер, причем занятая ими площадь внезапно показывается среди густой чащи окружающего леса. На этой площади находятся три озера; большее из них занимает южное положение в группе; при округлой форме, поперечник его более 2,5 километров, наибольшая глубина, по расспросным сведениям, около 5 метров. По данным «Содоостроя» площадь этого озера равна 1.369.370 кв. сажень, а средняя глубина принята в 1,443 саж., на основании чего объем воды исчисляется в 1.712.805 кубических сажень. У северного берега озера имеется большое количество серой грязи, толщина слоя которой около  $\frac{3}{4}$  метра. От типической лечебной грязи, свойственной многим соляным озерам, эта грязь отличается значительным содержанием песка, что делает ее грубой, не пластичной. По мере удаления от северного берега слой грязи становится меньше, и на середине озера, а также у его южного конца грязи нет вовсе, — дно и берега тверды, песчанисты. У восточного берега озера, который вплотную прижат к лесу, неширокая полоса камыша дает приют водяной птице: здесь были встречены выводки кряковой утки (*Anas boschas*) и варнавки (*Tadorna rutila*); в воде озера плавают в небольшом количестве какие-то маленькие рачки. Определение плотности воды на месте при помощи ареометра дало  $1,75^{\circ}\text{B}^{\circ}$  при  $t = 27,0^{\circ}\text{C}$ ; вода озера ясно щелочная на вкус и певится при растирании между ладонями. От озерных котловин обоих малых озер, расположенных рядом на север, большое озеро отделено невысокими естественными барьерами всего в несколько метров шириною; эта перемычка сложена из супесчаного материала с малым количеством глинистого вещества, по крайней мере в верхнем слое. В весеннее время при поднятии вод, все озера иногда соединяются между собою. Такое явление, с точки зрения ближайшей эксплуатации более концентрированных малых озер, было бы не желательным, а потому «Содоострое» эти перемычки укреплены и усилены, причем вследствие незначительной высоты той из них, которая отделяет первое озеро от второго (большого из малых), в одном ее участке устроена дамба с простым свайным рядом. Тем не менее, ввиду водопроницаемости материала естественных перемычек, подземное сообщение между озерами, повидимому, все-таки существует, и это обстоятельство, как увидим ниже, должно иметь большое значение при эксплуатации озер. В материалах «Содоостроя» имеется указание, что южнее Большого озера, недалеко от него, находится пресное озеро «Рыбное», которое в весеннее время имеет сток в первое и таким образом разбавляет его; насколько это верно, выяснить на месте не удалось. В тех-же материалах о воде Большого озера говорится, что она с запахом сероводорода, темнозеленого цвета; мы-же наблюдали во время нашего посещения озер в первых числах июля бесцветную, вполне прозрачную воду, с слабым неприятным запахом, в котором однако, совершенно не ощущался сероводород.

Малых содовых озер, лежащих бок о бок с большим, как уже упоминалось, имеется два; большее из них, которое назовем озером № 2, по данным

«Содостроя», имеет площадь 42886 кв. сажен, при средней глубине 0,39 сажени; объем воды 16726 кубических сажен. Плотность воды, определенная ареометром на месте, оказалась  $12,00^{\circ}\text{Be}$  при  $t = 27,8^{\circ}\text{C}$ . Берега озера повсюду покрыты налетом соды; толстый слой грязи такого-же характера, как и на Большом озере, затрудняет доступ к воде, подойти к которой можно лишь по имеющемуся настилу, иначе можно увязнуть в рыхлой грязи почти до пояса. В воде, по крайней мере у берегов, множество красноватых рачков; количество их так велико, что невозможно без предосторожности в виде сетки зачерпнуть воды в бутылку, чтобы она не оказалась полной этих обитателей щелочного озера. Ни береговая грязь, ни вода озера не обладают запахом сероводорода; ощущается тот-же слабый, неопределенный запах, как и в воде Большого озера. Озерная вода бутылочно-зеленого цвета с мутью, не оседающей в течение неопределенно долгого времени. Озеро зимою замерзает; в материалах «Содостроя» указывается, что толщина льда достигает 0,17—0,42 сажени (очевидно, будучи неодинаковой на различных глубинах); лед не плотный, ноздреватый, не прочный на раскол, с ничтожным, конечно, содержанием соды. Вследствие того, что значительная масса воды переходит в лед, который, согласно правилу замерзания растворов, содержит лишь незначительное количество солей, вся масса соды остается в растворе, концентрация которого сильно возрастает и обуславливает кристаллизацию соды. Сода кристаллизуется главным образом весной (начиная с марта) на дне озера сплошным покровом толщиной в несколько вершков, а так-же на внутренней стороне льда. Эта-то именно сода и добывалась в 1922—23 году. Добыча производилась следующим образом: лед распиливался, взламывался, и с обратной стороны опрокинутых льдин собирались крупные кристаллы углекислого натра. С наступлением теплого времени, после таяния льдов, добыча продолжалась с плотов и лодок: сода вычерпывалась со дна при помощи продыравленных черпаков вместе с илом, который тут-же и отмывался. Производительность такой работы составляла от 15 до 20 пудов промытой кристаллической соды на одного рабочего в день. Добыча продолжалась до первых чисел мая. В дальнейшем, с повышением температуры воды озера, выкристаллизовавшаяся сода растворялась, в связи с чем прекращалась и добыча, производившаяся таким образом в течение  $1\frac{1}{2}$ —2 весенних месяцев. Вся добытая кристаллическая сода, около 15000 пудов, лежит в настоящее время в складе на месте.

Озеро № 3 еще меньше; по данным «Содостроя» площадь его равна 20391 кв. сажен, средняя глубина 0,24 сажени, объем воды—4898 кубич. сажен. Ареометрическое определение на месте дало— $10,00^{\circ}\text{Be}$  при  $t = 27,8^{\circ}\text{C}$ . Озеро это во всех отношениях аналогично вышеописанному озеру № 2. Кристаллизация соды в нем точно также происходит, но в относительно меньшем количестве. Добычи соды из него не производилось.

В незначительном расстоянии от озер имеется несколько колодцев с совершенно пресною водою; это была первая пресная и вполне хорошая вода, какую мы встретили среди солончаков Кулундинской степи.

Перейдем теперь к характеристике химического состава воды содовых озер на основании произведенного мною анализа. Следует заметить, что анализа воды этих озер мне нигде не удалось найти, и, повидимому, вода сколько-нибудь подробно, вообще говоря, не анализировалась.

В выше упомянутом очерке *М. С. Крестова* говорится, что вода Петуховских озер содержит до 12,5% соды, но на основании каких данных получена эта цифра, не поясняется. В материалах Содостроительной комиссии, производившей обмер, также не приводится никаких анализов; там даются лишь ареометрические показания для всех трех озер в следующем виде:

Озера.	Место наблюдения.	Градусы ареометра. Ве.	Темпер. воды R.
№ 1 (Большое).	У берега . . . . .	2,0°	9,5°
	В 10 саж. от берега . . . . .	2,0°	8,5°
№ 2	В Северной части в 1 саж. от берега . . .	6,0°	8,5°
	"          "    в 30 " " " . . .	6,5°	10,5°
	В Западной части у берега . . . . .	6,0°	8,75°
	В Южной " " " . . . . .	6,5°	8,0°
№ 3	. . . . .	5,0°	8,5°

На основании, очевидно, только этих данных (ибо никаких других не приводится) установлено содержание соды в воде озер и исчислены запасы ее в виде кристаллического углекислого натрия в таких цифрах:

ОЗЕРА.	% крист. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	Общее количество кристаллич. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в пудах.
№ 1 (Большое).	2,2	19946.858 п.
№ 2	5	501.793 "
№ 3	5	145.470 "

При таком расчете, сделанном на основании ареометрических показаний, очевидно, предположено, что в воде озер, кроме углекислого натрия, не содержится никаких других солей. На самом деле, это далеко не так; нашим анализом установлено довольно значительное содержание в рапе посторонних солей, и тем не менее количество соды оказалось больше; поэтому приведенные цифры являются во всех отношениях ошибочными.

Многую анализировалась вода Большого озера (№ 1) и озера № 2. Из Большого озера вода была взята с лодки в 20 метрах от берега 7 июля в 11 ч. дня. Температура воды была 26,0° C; температура воздуха—30,0° C. Из озера № 2 вода была взята в 5 метрах от берега с мостков в тот-же день и час; температура воды—27,5° C; температура воздуха—30° C.

Оба образца воды в 2-х литровых бутылках с притертыми пробками были привезены в Томск и исследованы в лаборатории волокнистых и красящих веществ Томского Технологического Института обычными приемами, применяемыми при анализе вод, при этом хлор определялся весовым способом, а общая и связанная углекислота,—следующим образом: определенная порция воды отбиралась непосредственно из бутылки, и делалось по методу Pettenkoffer'a определение общего количества углекислоты; другая порция воды выпаривалась в платиновой чашке на водяной бане, после чего чашка с сухим остатком нагревалась в течение 1-го часа на песчаной сковороде при 300° C; такой прием по Lunge обеспечивает удаление второго эквивалента  $\text{CO}_2$  бикарбонатов; остаток после этой обработки растворялся в дистиллированной воде, и тем-же способом определялась углекислота, соответствующая в данном случае имеющимся в воде карбонатам, и остаточная бикарбонатов, на основании чего вычислено содержание  $\text{CO}_3''$  и  $\text{HCO}_3'$ .

Определение удельного веса сделано посредством пикнометра при 16,0°C.  
 Результаты анализа представлены в нижеследующей таблице в граммо-ионах и граммо-эквивалентах на 1 литр воды:

### Озеро № 1.

(Большое).

Удельный вес: 1.0160.

Реакция: сильно щелочная.

Прозрачность: полная.

Окраска: бесцветная.

Запах: слабый—неприятный.

Вкус: щелочно-солончатый.

Один литр воды содержит:

Грамм-ионы.	Грамм-эквиваленты.
NH <sub>4</sub> ' . . . . . следы	—
Na' . . . . . 6.0810	0.2643
Mg'' . . . . . 0.1320	0.0110
SO <sub>4</sub> '' . . . . . 0.1318	0.0027
Cl' . . . . . 2.9239	0.0823
CO <sub>3</sub> '' . . . . . 4.3504	0.1450
HCO <sub>3</sub> ' . . . . . 3.2299	0.0529
NO <sub>2</sub> . . . . . следы	—
NO <sub>3</sub> . . . . . следы	—

Плотный остаток (140° C) . . . . . 16.1000.  
 Потеря при прокаливании . . . . . 0.7200.

### Озеро № 2.

Удельный вес: 1.0961.

Реакция: сильно-щелочная.

Прозрачность: мутноватая.

Окраска: бутылочно-зеленая.

Запах: слабый—неприятный.

Вкус: щелочно-солончатый.

Один литр воды содержит:

Грамм-ионы.	Грамм-эквиваленты.
NH <sub>4</sub> ' . . . . . следы	—
Na' . . . . . 43.4723	1.8901
SO <sub>4</sub> '' . . . . . 0.8890	0.0185
Cl' . . . . . 18.9720	0.5344
CO <sub>3</sub> '' . . . . . 36.4701	1.2157
HCO <sub>3</sub> ' . . . . . 9.3412	0.1531
NO <sub>2</sub> . . . . . следы	—
NO <sub>3</sub> . . . . . следы	—

Плотный остаток . . . . . 108.8400.

Потеря при прокаливании . . . . . 2.3000.

Как видно из приведенных цифр, содержание сернокислых солей в воде озер — незначительное, а хлористых, напротив, очень большое, при чем интересно отметить, что относительное количество тех и других почти одинаково в воде обоих озер: отношение количества ионов  $Cl'$  к количеству ионов  $SO_4''$  в

воде Большого озера  $= \frac{2,924}{0,132} = 22,15$ , а в воде Малого  $= \frac{18,972}{0,889} = 21,34$ .

Иона калия в воде озер не обнаружено; в большом озере, как видно, имеется незначительное количество магниальных солей, а в воде малого, — никаких других катионов, кроме натрия. Имея в виду последнее обстоятельство, — углекислые соли могут быть определены другим путем в воде этого озера, а именно путем титрования. Известно, что если к раствору углекислого натрия, применяя в качестве индикатора фенол-фталеин, прибавлять соляной кислоты при охлаждении до нуля, и в присутствии  $NaCl$ , то обесцвечивание наступает в тот момент, когда половина всего количества карбоната нейтрализована; двууглекислый натрий относится к фенол-фталеину нейтрально, и может быть оттитрован, если он так-же имеется в растворе, в присутствии метил-оранжа вместе с другою половиной средней углекислой соли. Основанный на этом метод Würdiger'a<sup>1)</sup> определения углекислой и двууглекислой щелочи при совместном их присутствии был применен, в видах проверки, при исследовании воды малого озера. Данные, полученные при этом, таковы:

25 к. с. воды Малого озера разбавлено до 300 к. с.; полученный раствор в порциях по 25 к. с. титровался соляной кислотой при  $t$  между 0 и  $+1^\circ C$ .

Титр (Т)  $HCl = 0.00276$ . Количество  $HCl$ , израсходованное для обесцвечивания растворов с фенол-фталеином  $a =$  ср. 16,75 к. с. Количество  $HCl$ , израсходованное для нейтрализации при дальнейшем титровании с метил-оранжем  $A =$  ср. 37,75 к. с. 2 а к. с.  $HCl$  отвечают средней углекислой соли,  $A - 2$  к. с.  $HCl$  отвечают двууглекислой соли.

Отсюда содержание обеих солей в 1 литре воды будет:

$$Na_2CO_3 = \frac{106,1 \cdot 2 a \cdot T_{HCl} \cdot 12 \cdot 40}{36,5} = 64,4424 \text{ гр.}$$

$$NaHCO_3 = \frac{84,1 (A - 2) \cdot T_{HCl} \cdot 12 \cdot 40}{36,5} = 12,8592 \text{ гр.}$$

Следовательно оба метода определения углекислых солей дали вполне согласные результаты, в чем легко убедиться, сравнивая полученные цифры.

Пренебрегая незначительным содержанием нитратов и аммиачных солей и считая далее, что магний в воде Большого озера находится в виде наиболее растворимого, при наличии в растворе соды, — бикарбоната, солевой состав рапы обоих озер можно представить на основании результатов анализа в следующих цифрах:<sup>2)</sup>

С О Л И.	Грамм в 1 литре.	
	Озеро № 1 (Большое).	Озеро № 2 (Малое).
$Na_2CO_3$ . . . . .	7.6946	64.4424
$NaHCO_3$ . . . . .	3.5252	12.8592
$NaCl$ . . . . .	4.8184	31.2620
$Na_2SO_4$ . . . . .	0.1952	1.3149
$Mg(HCO_3)_2$ . . . . .	0.803	—

<sup>1)</sup> Treadwell F. Курс аналит. химии, т. II, с. 421.

<sup>2)</sup> Состав сухого остатка изображен на прилагаемой диаграмме.

Сообразно с этим принимая объем воды в озерах по вышеприведенным данным «Содоостроя», запас соды в них в пересчете на безводный углекислый натрий будет следующий:

ОЗЕРА.	№ 1 (Большое).	№ 2 (Малое).
Объем воды куб. с . . .	1712806	16726
Безвод. углекислого натрия пудов . . . . .	10029314	717228

Сравнивая полученные цифры с вышеприведенными данными «Содоостроя», где количество кристаллической соды в Большом озере определяется в 19946858 пудов, а в малом (№ 2) в 501793 пуда, найдем, что те и другие совершенно не совпадают; действительно, перечисляя последние цифры на безводный углекислый натр, получим, что содержание его в большом озере выразится в 7392891 пуд., а в малом 185972 пуда, что составит в сумме—7578863, тогда как та-же сумма по нашим данным составит—10746542 пуда, т. е. на 3167679 пудов или на 41,7% больше, между тем как аргюи нужно было-бы ожидать обратного отношения, ибо цифры, фигурирующие в материалах «Содоостроя», как уже указывалось выше, получены на основании лишь ареометрических определений, причем, очевидно, не принято было в расчет значительное содержание посторонних солей, точный же анализ отсутствовал и таковой, повидимому, приводится здесь впервые; поэтому наши цифры заслуживают предпочтения, и достоверность их по отношению к общему запасу соды всецело зависит лишь от того, насколько соответствуют действительности данные относительно объема озер, полученные на основании измерений, сделанных Содоостроительной комиссией.

Итак запас соды в Петуховских озерах, считая, что не исследованное озеро № 3 (очень незначительное по размерам) содержит ее во всяком случае не менее 100.000 пудов,—составляет округленно 11.000.000 пудов. Интересно сравнить эту цифру запаса природной Сибирской соды, оставляя пока в стороне вопрос об экономической возможности ее добычи, с производством этого продукта на русских заводах; соответствующие данные находим в книге Л. Ф. Фокина—«Обзор химической промышленности в России в 1921 году». Здесь указывается, что наибольшее количество углекислого натра (соды кальцинированной) было выработано в 1913 году; 9721000 пудов; таким образом, все количество Петуховской соды лишь на 11,5% превышает продукцию всех русских содовых заводов в 1913 г.; поэтому описываемые, а содовые озера в масштабе обще-государственном, конечно, не могут иметь серьезного значения—для этого запасы соды в них слишком не велики, но местное значение их, без сомнения, большое; озера эти в течение многих лет могли-бы снабжать сибирский рынок природною содой, при правильной эксплуатации более дешевой, нежели заводская и привозная из Европейской России, и притом замечательной чистоты. Образец кристаллической соды был взят со склада ее (имеется около 15.000 пудов) на озерах, в герметически закупоренной банке привезен в Томск и анализирован; были определены влага, содержание углекислых солей и сделано испытание на присутствие посторонних веществ. Работа велась таким образом: навеска измельченной кристаллической соды в платиновом тигле сначала высушивалась при  $t: 110^{\circ} \text{C}$ , а затем на песчаной бане нагревалась в течение часа при  $t: 300^{\circ} \text{C}$ , при этом удалялась вся вода и второй эквивалент  $\text{CO}_2$  бикарбонатов; другая навеска соды растворялась в



воде, и здесь определялись титрованием по методу Wurder'a углекислая и двууглекислая щелочь, и сделано испытание на посторонние анионы. Найденное при этом количество двууглекислого натрия дало возможность вычислить потерю ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) бикарбоната при его разложении; вычитая это число из общей убыли в весе при нагревании первой навески, получаем количество кристаллизационной воды.

Результаты анализа таковы:

Петуховская самосадочная сода:

Влаги: . . . . .	62,45%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	35,56%
$\text{NaHCO}_3$ . . . . .	0,85%
$\text{SO}_4''$ , . . . . .	следы
$\text{Cl}'$ . . . . .	следы

Таким образом, сода эта содержит лишь следы примесей и по чистоте превосходит даже аммиачную, не говоря уже о леблановской, содержание посторонних веществ в которой составляет 2—3%, нередко больше; при открывании банки с кристаллами соды ощущается своеобразный неприятный запах, который совершенно исчезает после того, как кристаллы полежат на воздухе в продолжение нескольких минут. Прокаленная сода совершенно белого цвета.

Возможность и успешность эксплуатации Петуховских содовых озер в значительной степени зависит от того обстоятельства, о котором было упомянуто выше, а именно, имеют-ли подземное сообщение воды Большого и Малых озер. Песчанистый материал узких пересыпей между озерами, повидному, является достаточно водопроницаемым и делает весьма вероятным подобное предположение, косвенное доказательство в пользу которого можно видеть в том, что относительные количества хлористых и сернокислых солей примерно одинаковы в воде исследованных озер. Если это действительно так, то Малые озера являются естественными концентрационными бассейнами более разбавленного, но обладающего большими запасами соды—Большого озера, воды которого, просачиваясь через упомянутые перешейки, питают эти бассейны. Незначительная глубина малых озер обуславливает более сильное прогревание воды в них в летнее время, а следовательно и более интенсивное испарение; зимою большее промерзание озер и выветривание льда так-же ведет к повышению концентрации озерных вод и обогащению их содою. Следовательно, при таких условиях углекислый натр вместе с другими солями из Большого озера постепенно переходит в Малые, где и может быть сосредоточено в последние зимние месяцы добывание самосадочной соды, при чем самый способ этого добывания, очевидно, может быть тот-же, что был принят «Содостроем», т. е. взламывание льда и извлечение со дна кристаллов соды путем вычерпывания.

Такой прием в данном случае приходится считать наиболее целесообразным и экономичным, ибо устройство специальных бассейнов для вымораживания обошлось-бы слишком дорого, да и врядли это необходимо, имея ввиду мивнатюрные размеры озера, которое само по себе дает хорошую садку углекислого натра.

Совершенно иначе решается вопрос о добывании соды в том случае, если предположенное сообщение озерных вод на самом деле отсутствует и все озера представляют совершенно независимые, несообщающиеся между собою, бассейны. Тогда Большое озеро с главным запасом соды должно эксплуатироваться непосредственно, а при малой концентрации его воды, эта задача представляется довольно трудной, конечно, в экономическом смысле. Общее количество солей на 1 литр воды этого озера составляет 16,10 грамм; для

того, чтобы сконцентрировать ее до плотности воды озера № 2, имеющей в литре 108,84 грамм солей, т. е. довести до той концентрации, при которой возможно вести вымораживание и обеспечить кристаллизацию соды, что вообще говоря, повидимому, облегчается благодаря высаливающему действию хлористого натра,—необходимо, для получения 1 литра раствора требуемой плотности (108 грамм на 1 литр) удалить путем испарения 6,75 литров воды. Эта задача может быть решена двояко: или при помощи выпарительных бассейнов, или же посредством градирования. Эффект обогащения при том и другом способе работы зависит от метеорологических условий для данной местности; средняя температура, за летний период, инсоляция, влажность воздуха здесь имеют большое значение, равно как ветры и количество атмосферных осадков,—а потому, не имея в распоряжении соответствующих данных, трудно сделать решительный вывод относительно того, какой из указанных способов работы явился бы более выгодным в данном случае.

Вообще же говоря, солнечною теплотою для испарения рассолов с выгодой пользуются преимущественно в южных странах. По Любавину<sup>1)</sup>, добывание хлористого натра из морской воды производится этим путем на берегах Атлантического океана до 48° сев. широты.—Климат Кулундинской степи довольно сухой и лета бывают здесь очень жаркими<sup>2)</sup>, но все это недостаточно постоянно и продолжительность жаркого периода не должна быть велика, а потому испарение озерной воды солнечною теплотою в соответствующих бассейнах,—хотя в отдельные периоды оно и может быть очень интенсивно.—В итоге оказалось бы недостаточно продуктивным, что бы избрать этот способ обогащения при добывании соды из Большого озера.

Нам представляется, что более выгодным и надежным в данном случае оказалось бы сгущение рапы при помощи градирования. Правда, градири имеют существенные недостатки: они очень громоздки, стоят сравнительно дорого, а главное, во время движения раствора по градири происходит некоторая потеря солей, вследствие уноса ветром мелких частиц раствора; эта потеря тем больше, чем концентрированнее соляной раствор, проходящий через градирию, и при градировании растворов поваренной соли, когда концентрация доводится до 22% NaCl, доходит до 10% и более<sup>3)</sup>. Однако в данном случае эта потеря никаким образом не может быть так велика, ибо сгущение раствора должно было бы производиться до окончательной плотности, соответствующей приблизительно лишь 11% общего содержания солей. Кроме того самый процесс градирования при получении более дорогого продукта, каким является сода по сравнению с хлористым натром, может и должен вестись с большею осторожностью, ставя напр. градирию так, чтобы она не подвергалась действию очень сильного ветра, чему положение озер, находящихся в лесу вполне способствует. Более низкий при таких условиях эффект работы покрывается меньшею степенью сгущения раствора по сравнению с обычной практикой градирования при добывании поваренной соли.

Что касается размера обогатительной установки, то они определяются прежде всего из того количества соды, которое необходимо было бы получать вымораживанием обогащенного раствора за один весенний период. Данные для этого могут быть получены на основании наблюдений садки углекислого натра в Малом озере (№ 2), учитывая количество последнего, выкристаллизуемого на единицу объема озерной воды.—Для расчета поверхности градири могут дать некоторые указания следующие цифры, приводимые в Технической химии Любавина (Т. II, стр. 159) из практики градирования соляных растворов при добывании хлористого натрия на одном из германских

<sup>1)</sup> Любавин. Техн. химия, т. II, стр. 142.

<sup>2)</sup> Во время нашего пребывания на озерах с 6 по 8 июля 1924 г. при ясной погоде всякий день наблюдалась температура в 1 ч. дня в тени—34,0°C, на солнце—49,0°C.

<sup>3)</sup> Любавин. Техн. химия, т. II, с. 159; ср. так же Стемшевский, Горн. ж. 1889, II, с. 233.

заводов: первоначально поднимался на градирню раствор с 5,76% NaCl; на каждый квадратный фут поверхности градирни испарялось во время стекания 32,9 куб. фута воды; при втором стекании раствор содержал 8,44% хлористого натра,—воды испарялось 25,15 куб. фута на 1 кв. фут. При третьем стекании содержание соли было 12,11%, испарялось воды 21,88 кв. фута; наконец в четвертый раз стекал раствор, содержащий—16,53% соли, испарение составляло 17,38 куб. фута. Как видно, с уплотнением раствора, эффект работы градирни понижается, что объясняется известным свойством соляных растворов понижать упругость водяного пара пропорционально содержанию растворенной соли. Эти данные, конечно, могут иметь лишь приблизительное значение, ибо относятся, во-первых, к раствору только поваренной соли, а во-вторых, для совершенно другой местности, но все же они не бесполезны и годны для предварительных ориентировок. При слабой концентрации Большого озера, размеры градирни должны оказаться, вообще говоря, значительными, но это смягчается тем обстоятельством, что озера находятся в бору и лесного материала, как для остова градирни, так и для фашинника здесь сколько угодно и он под рукой.

Кристаллическая сода, которая может добываться из озер, ни в коем случае не представит собою окончательного продукта для отпуска; будучи десятиводным гидратом, содержа 62,92% кристаллизационной воды, она не удобна для перевозок даже и на небольшие расстояния, а потому на месте ее добычи она должна быть переработана или на кальцинированную соду, или на едкий натр. Требования на последний в Сибири больше, чем на углекислую соду, т. к. потребителями едкого натра являются многочисленные мыловаренные заводы, работающие исключительно способом простого обмыливания без расщепления жира<sup>1)</sup>, между тем как весьма слабое развитие химической промышленности в Сибири,—ограничивает спрос на соду углекислую.

Однако условия для каустизации соды на Петуховских озерах оказываются довольно невыгодными; дело в том, что нигде по близости не имеется месторождений известняков; известь может доставляться сюда лишь из отдаленных районов, а именно с Иртыша—(близ г. Павлодара; 200 верст) или лучшего качества, из Камня—(250 верст) при чем пуд жженой извести обходится при доставке ее на озера гужевым путем (из Камня) около 70 коп., т. е. цена извести, необходимой для каустизации, является непомерно высокой; поэтому возможность применения ее связана неизбежно с регенерацией, т. е. с обжиганием получающегося при работе углекислого кальция, однако и при этом условии увеличенный расход топлива и дополнительная работа по регенерации извести, для чего углекислый кальций, в видах удобства обжига, пришлось-бы, может-быть, брикетировать,—делает известковый способ каустизирования в экономическом отношении довольно сомнительным.

Более надежным, в данных условиях, явился-бы, повидимому, ферритный способ Левига, заключающийся, как известно, в том, что предварительно обезвоженная углекислая сода нагревается с окисью железа до 700—800°; получающийся при этом феррит натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  разлагается водою, давая растворы едкого натра в 35—40° Be; окись железа выпадает в осадок и вновь идет в дело. Для такой работы мог бы быть применен Кузнецкий красный железняк из Юрманского месторождения, близ Гурьевского завода. Однако, учитывая отсутствие в ближайшем районе минерального топлива, от каустизации Петуховской соды на месте, повидимому, все-таки лучше отказаться и ограничиваться лишь обезвоживанием кристаллической соды, выпуская в качестве конечного продукта безводный углекислый натр (кальци-

<sup>1)</sup> В настоящее время, требование на едкий натр должно еще возрасти в связи с начавшеюся деятельностью Кемеровского химического завода, который должен расходовать его для обработки дистиллатов каменноугольного дегтя.

нированная сода). Расходы по обезвоживанию могут быть сокращены путем выветривания кристаллической соды в сухие летние дни на воздухе, для чего кристаллы должны быть разложены тонким слоем на деревянном настиле непосредственно на солнце и часто перегребаться; выветривание при таких условиях протекает очень быстро, и этим путем может быть удалено не менее половины кристаллизационной воды, а следовательно значительно сократится расход топлива при дальнейшем кальцинировании.

Требования на углекислую соду могли-бы возрасти с постановкою в Сибири расщепления жиров, к чему давно следовало-бы приступить во избежание потерь громадных количеств глицерина, столь необходимого и ценяемого в деле производства взрывчатых веществ—(динамиты). Жирорасщепительные заводы, сосредоточенные в той же Кулундинской степи, как наиболее скотоводческом районе, работая, например, по контактному способу, постановка которого не сопряжена с особенно сложным оборудованием, на ряду с хорошим глицерином, выпускали-бы на рынок жирные кислоты, которые явились-бы материалом для мыловарения, и тогда мыловар делается потребителем кальцинированной соды, что, в свою очередь, приведет к удешевлению мыла<sup>1)</sup>.

Заканчивая настоящую статью, я хочу несколько остановиться на вопросе о происхождении описываемых содовых озер.

Относительно причин образования углекислого натра в природе высказаны различные предположения, причем, очевидно, этот процесс содообразования в различных условиях, вообще говоря, не одинаков. Египетская сода по Sikenberger'у<sup>2)</sup> образуется из сернокислого натра, который восстанавливается в  $\text{Na}_2\text{S}$  благодаря деятельности нитчатых водорослей (конферв); сернистый натрий под влиянием углекислого газа, развивающегося вследствие разложения органических веществ микрококками, переходит с выделением сероводорода в двууглекислый натр, который накапливается в озерной воде, и по мере испарения ее осаждается в виде троны, т. е. полуторно-углекислого натра.

Такой процесс содообразования, очевидно, не имеет места в нашем случае, т. к. он сопровождается обильным выделением сероводорода, между тем, запаха этого газа на Петуховских озерах,—как уже отмечалось, вовсе не наблюдается, и в озерной воде он не обнаружен.

Проф. Танатар на основании своих опытов<sup>3)</sup> доказывает, что образование соды в природе возможно при взаимодействии серно-натриевой соли, известняка и угольной кислоты, при чем последняя, повышая растворимость углекислого кальция (образуется двууглекислый кальций), обеспечивает течение реакции обмена между обеими солями; чтобы реакция эта не пошла обратно при сильном разбавлении и удалении угольной кислоты, необходимо быстрое разделение продуктов реакции, т. е. гипс должен осаждаться, а сода быстро смываться; такому процессу, заключает проф. Танатар, должны благоприятствовать чередование сухого времени года с обильными осадками.

II. Меликов, описывая в двух статьях «Об условиях образования природной соды<sup>4)</sup>», свои чрезвычайно интересные работы, направленные к выяс-

<sup>1)</sup> Летом 1924 года, Славгородский Уисполком, в распоряжении которого находится Петуховские озера, приступил к организации небольшого завода для каустизации соды, воспользовавшись для этого котлами и чугунными чашами, доставленными в свое время «Содостроем», отчасти на озера, отчасти на ст. Кулунда. В небольшом здании завода,—выстроенном на самом берегу озер, установлен железный котел емкостью около 500 ведер, в котором будет производиться каустицирование щелоков, и чугунная толстостенная чаша для выпаривания и плавления едкого натра, которого предположено получать 500—600 пуд. в месяц. В силу только-что высказанных причин,—такое производство нужно считать в экономическом отношении мало надежным.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitung 1892 г. s. 1691.

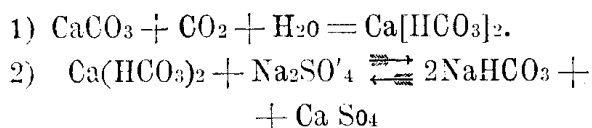
<sup>3)</sup> С. Танатар. «Об образовании соды в природе». Журн. Ф. Х. О. 1896 г., стр. 376.

<sup>4)</sup> Жур. Ф. Х. О. 1896 г., стр. 307 и 551.

нению условий, при которых может получаться сода, доказывает, что эффект реакции между серно-натровой солью и двууглекислым кальцием обуславливается влиянием коллоидальных веществ (коллоид. гидрат окиси алюминия), которое сказывается в том, что, будучи абсорберами, коллоидальные вещества могут выводить из сферы взаимодействия один из продуктов реакции, наиболее полно абсорбируемый. Участие коллоидов, как доказывается опытами П. Меликова, обуславливает возможность образования соды так-же при взаимодействии хлористого натрия и двууглекислого кальция и, наконец, хлористого и серно-кислого натра и углекислого аммония, который в свою очередь может образоваться в почвах, богатых органическими, гумусовыми веществами.

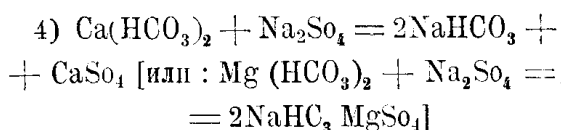
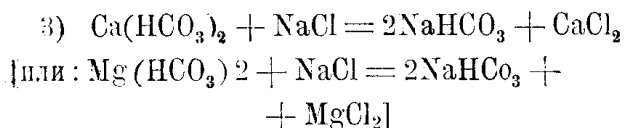
Указанные процессы образования соды должны быть выражены следующими 5-тью схемами:

По Танатару:

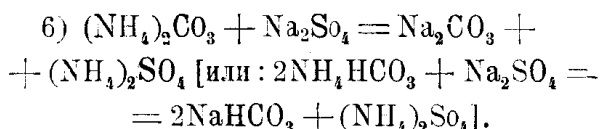
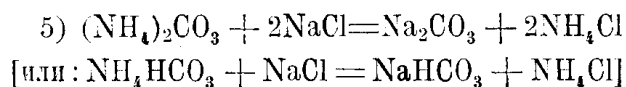


Что-бы реакция шла в сторону образования соды, необходима концентрация, обеспечивающая осаждение гипса, который остается в почве.

По Меликову:



Образующаяся сода абсорбируется и задерживается находящимися в почве коллоид. гидратами более, нежели хлористые или сернокислые соли, которые вымываются прежде; сода уносится с более поздними промывными водами и скопляется в озерах.



Сода задерживается коллоидальными гидратами почвы и вымывается после аммонийных солей; в озерной воде должен находиться ион  $\text{NH}_4'$ , или ион  $\text{NO}_2'$ , или ион  $\text{NO}_3'$ , или все вместе в более значительных количествах.

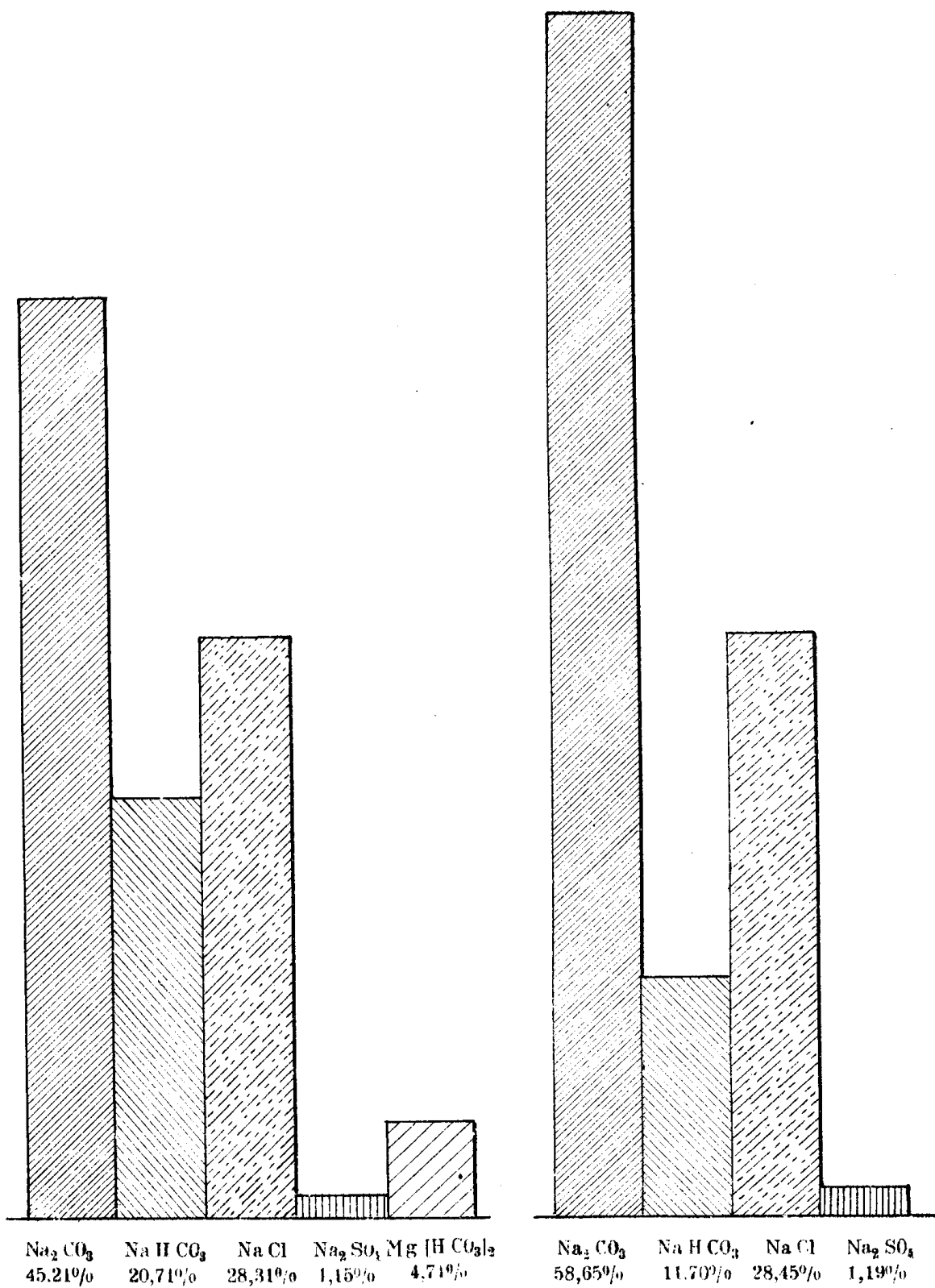
Ввиду того, что в воде озер, как это видно из нашего анализа, ионы  $\text{NH}_4'$ ,  $\text{NO}_2'$  и  $\text{NO}_3'$  почти отсутствуют (следы), нельзя допустить, что-бы образование соды в нашем случае протекало по схеме 5 и 6.

Процесс, изображаемый схемою 2-й, может осуществляться лишь при строгом соблюдении такой концентрации, что-бы имело место осаждение гипса и выведение его из круга взаимодействия; только при таком условии реакция пойдет слева направо. Постоянного соблюдения этого условия в почвах, конечно, нельзя допустить, а потому образование соды этим путем может иметь лишь более или менее случайный характер. Более постоянным нужно считать процесс образования соды, протекающий согласно схеме 3 и 4, т. е. из хлористого или сернокислого натра и углекислого кальция (магния) при участии коллоидальных гидратов алюминия и железа, которые для нашего случая могут находиться в суглинистой почве вблизи Петуховских озер. Вторые продукты происходящих реакций, т. е. соли кальция или магния, должны так-же собираться в озерах. Однако растворимость их, при избытке

углекислого натра, настолько ничтожна, что соответствующие ионы в воде озер или вовсе не должны быть обнаружены, или только в самых незначительных количествах, как это видно из вышеприведенных анализов: небольшое количество  $Mg$  найдено лишь в воде не столь концентрированного Большого озера. Иона  $Ca$  не обнаружено ни в том, ни в другом из исследованных озер, вследствие меньшей растворимости углекальциевых солей.

Исследования почв вблизи озер и грунтовых вод, а также более подробное изучение самых озер могут дать много интересных данных относительно того, происходят ли процессы образования соды в настоящее время, и какова интенсивность этих процессов.

Состав плотного остатка воды содовых озер.



(a) Большое (№ 1).

(б) Малое (№ 2).