

Акад. В. И. Карагулянц

О синтезах на базе 1,3-дихлорбутена-2

Сообщение IV

Реакция гидрохлорирования моновинилацетилена, являющаяся одной из стадий производства синтетического хлоропренового каучука, сопровождается, как известно, образованием значительного количества побочных продуктов. Смесь последних, составляющая около 15 весовых процентов всего продукта, в основном состоит из:¹

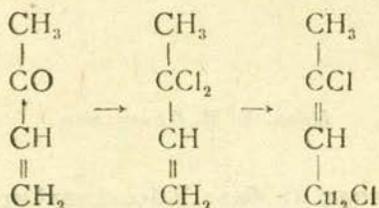
1. низкомолекулярных полимеров хлоропрена;
2. димеров циклического строения, образованию которых димеризацией хлоропрена способствует высокая температура, и
3. 1,3-дихлорбутена-2, образующегося в результате присоединения второй молекулы хлористого водорода к хлоропрену.

Количество последнего в смеси побочных продуктов достигает 35%, в связи с чем, при теперешних больших масштабах производства хлоропренового каучука, естественно, возникла задача промышленной утилизации этого побочного продукта. Этим и следует объяснить то обстоятельство, что 1,3-дихлорбутен-2 в течение последних лет неизменно привлекает к себе внимание большого числа химиков.

Впервые 1,3-дихлорбутен-2 был получен и исследован Карозерсом и его сотрудниками в 1932 г. именно при разработке метода получения хлоропрена. Эти исследователи показали, что при взаимодействии соляной кислоты с винилацетиленом в присутствии Cu_2Cl_2 наряду с хлоропреном образуется и дихлорбутен. Последний может быть получен в качестве главного продукта реакции, и притом с почти количественным выходом при потряхивании винилацетилена с избытком соляной кислоты (4 моля), содержащей Cu_2Cl_2 .² Увеличению его выхода (за счет хлоропрена) способствует повышение температуры (выше 20°) и увеличение концентрации соляной кислоты. Следует, однако, отметить, что и в оптимальных для получения хлоропрена условиях образуется от 5 до 7% 1,3-дихлорбутена-2.

Разработанный Карозерсом и сотрудниками метод получения 1,3-дихлорбутена-2 запатентован американской фирмой Du Pont de Nemours.³

Укажем еще, что образование 1,3-дихлорбутена-2 наряду с 2,2-дихлорбутеном-3 было констатировано также при взаимодействии пятихлористого фосфора с метилвинилкетонем.⁴ Образование при этом 1,3-дихлорбутена-2 следует рассматривать как результат аллильной перегруппировки нормального продукта реакции—2,2-дихлорбутена-3:

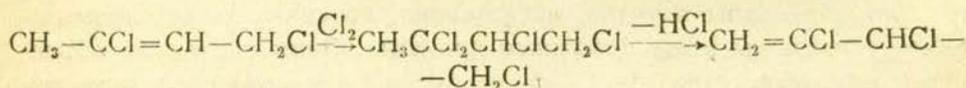


Согласно Карозерсу 1,3-дихлорбутен-2 обладает следующими физическими свойствами:

$$\text{т. кип. } 127-129^{\circ}/750_{\text{мм}}; 52-54^{\circ}/50_{\text{мм}}; \text{Cl}_4=1.1591; n_D^{20}=1.46988.$$

Карозерсом с сотрудниками изучено также действие на 1,3-дихлорбутен-2 элементарного хлора. Ими показано,⁵ что при хлорировании 1,3-дихлорбутена-2 в отсутствие растворителя или в растворе CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и CS_2 с применением различных катализаторов (SbCl_5 , Cu_2Cl_2 , CuCl_2 , SnCl_2 , AlCl_3 и др.) или без катализатора, образуются 2,3,4-трихлорбутен-1, 2,2,3,4-тетрахлорбутан и 1,2,2,3,4-пентахлорбутан.

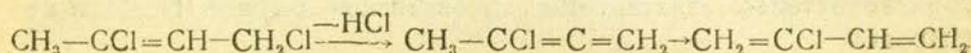
Образование 2,3,4-трихлорбутена-1 авторы объясняют вторичной реакцией дегидрохлорирования 2,2,3,4-тетрахлорбутана



Отщеплению хлористого водорода, по наблюдениям авторов, способствует понижение температуры реакции. Соответственно этому при низких температурах (-60 до -70°) хлорирование 1,3-дихлорбутена-2 приводит к преимущественному образованию 2,3,4-трихлорбутена-1 и пентахлорбутана, между тем как при более высоких температурах ($20-60^{\circ}$) главным продуктом реакции оказывается 2,2,3,4-тетрахлорбутан.

В относящихся к данному вопросу патентах⁶ указывается, что при обработке полученных полихлоридов щелочью образуются диены, способные полимеризоваться.

Попытки получения хлоропрена отщеплением одной молекулы хлористого водорода от 1,3-дихлорбутена-1 были произведены в Советском Союзе Клебанским и его сотрудниками.⁷ При этом предполагалось, что образующийся в первую стадию хлорметилаллен будет легко изомеризоваться в хлоропрен

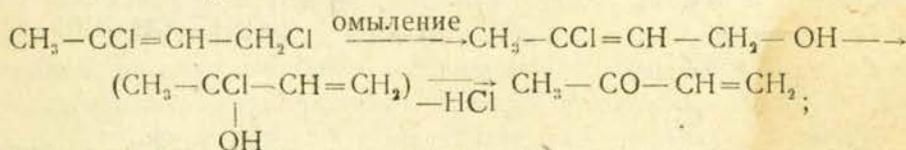


При пропускании 1,3-дихлорбутена-2 над активированным силикагелем при 245—275° авторам действительно удалось получить хлоропрен с выходом в 17—18% от теории. Большая часть дихлорбутена отлагалась, однако, на катализаторе в виде обуглившейся массы. Это обугливание Клебанский с сотрудниками объясняли следующим образом; образующийся при реакции хлоропрен под катализирующим влиянием активированного силикагеля подвергается быстрой полимеризации в каучук, последний же, не будучи летучим, остается на катализаторе и подвергается термическому разложению. Выход хлоропрена повышается до 54% теоретического при пропускании 1,3-дихлорбутена-2 через расплавленную щелочь. Наилучшие результаты были получены авторами⁷ при каталитическом отщеплении хлористого водорода с помощью смешанного катализатора $\text{Cu} + \text{CaCl}_2$.⁸

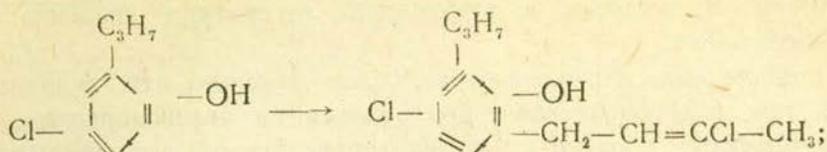
При пропускании 1,3-дихлорбутена-2 над этим катализатором при 350—400° выход хлоропрена достигал 65—70% теории.

Этими же авторами⁷ дихлорбутен был впервые омылен в соответствующий хлороспирт—3-хлорбутен-2-ол-1. Омыление производилось с помощью водных растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 , а также действием кипящей воды в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . В отношении выходов полученного хлороспирта и скорости омыления лучшим из испытанных омылителей оказался раствор соды. При этом получалось 70—80% теоретического количества хлороспирта, кипящего в пределах 90—110°. Действием щелочи и сероуглерода на 3-хлорбутен-2-ол-1 ими получен ксантат этого спирта. По своим флотирующим свойствам ксантат калия хлорбутенола оказался равноценным американскому этиловому ксантату калия.

Реакция омыления 1,3-дихлорбутена-2 водой и мелом исследовалась и Тищенко.⁹ Этим автором установлено, что наличие второго атома хлора в β -положении уменьшает скорость омыления в 3 1/2 раза по сравнению со скоростью омыления хлористого кротила. Кроме того, наряду с нормальным продуктом омыления—3-хлорбутен-2-олом-1, образующимся с выходом, близким к 65% теории, вследствие аллильной перегруппировки образуется также небольшое количество (около 5%) метилвинилкетона:



Клебанский с сотрудниками показали,¹⁰ что метилвинилкетон может быть получен из 1,3-дихлорбутена-2 с выходом в 60% от теории. При взаимодействии 1,3-дихлорбутена-2 с концентрированной серной кислотой, сопровождающемся выделением HCl в качестве главного продукта, образуется метилвинилкетон наряду с небольшими количествами тяжелого, маслянистого вещества неизвестного состава и строения. По мнению авторов серная кислота легко гидролизует



Образующиеся при этом замещенные фенолы, согласно указанному патенту, обладают дезинфицирующими свойствами, особенно против стафилококков. Этиловый эфир хлорбутенола был приготовлен также Клебанским и Чевычаловой.⁷ Способ получения был подобен способу, описанному в упомянутом выше патенте фирмы Du Pont. Образец этого эфира был подвергнут испытанию в качестве растворителя для нитролаков (взамен амилацетата); результаты испытания были, однако, неудовлетворительны.

Взаимодействием хлорбутенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в щелочной среде⁷ Клебанским и Чевычаловой получен также дихлорбутениловый эфир $(\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{O}$. Выход его достигал 80—90% теоретического количества.

Исходя из хлор-2-бром-4-бутен-2-ола, А. А. Петров¹¹ синтезировал простые эфиры хлорбутенола со спиртами метиловым, этиловым, пропиловым, бутиловым, изобутиловым, аллиловым и бензиловым, а также и с фенолом. В последнем случае Петровым также была замечена изомеризация, сопровождающаяся миграцией хлоркrotильного остатка к ядру и образованием замещенного фенола.

Отметим в заключение, что фирмой Du Pont¹⁴ запатентован способ получения ненасыщенных хлоросодержащих простых эфиров целлюлозы взаимодействием последней с 1,3-дихлорбутеном-2.

Путем конденсации со щелочными полисульфидами перегнанного 1,3-дихлорбутена-2 или его смеси с другими побочными продуктами гидрохлорирования моновинилацетилена (димер и низкомолекулярные полимеры хлоропрена) Клебанский, Долгопольский и Швер 1,15 пытались переработать их в заменители каучука. Растворы щелочных полисульфидов готовились авторами растворением элементарной серы в щелочах. При действии этих растворов на смесь побочных продуктов в спиртовой или водной среде при температуре 50—60° или, соответственно, 70—90° авторы получали пластические массы, темная окраска которых исчезала после промывки. Продукт конденсации был устойчив в отношении концентрированной соляной и разбавленной серной кислот, а также и концентрированных щелочей. По мнению авторов, полученные ими продукты, в зависимости от степени полимеризации, могут быть применены в качестве заменителей каучука или же в качестве лака для покрытия металлических и деревянных поверхностей.

¹ Изв. Арм. Филиала Академии Наук СССР, 1942, №3—4 и №9—10. Доклады Академии Наук Арм. ССР 1944 №6.

Таковы имеющиеся в химической литературе сведения о 1,3-дихлорбутене-2.

В сообщениях, сделанных ранее,¹⁶ было показано, что 1,3-дихлорбутен-2, при взаимодействии с ароматическими углеводородами, по Фридель-Крафтсу, образует с удовлетворительными выходами соответствующие арилхлорбутены.

Продолжая начатые нами исследования при участии А. Т. Бабаян, Г. Т. Татевосян, А. Терзян, Н. Мушегян, Г. Мкрян и Т. Азизян, нам удалось показать интересные свойства 1,3-дихлорбутена-2 в направлении использования всех трех функций этого соединения.

В настоящее время можно считать достаточно изученными следующие его свойства:

1. 1,3-дихлорбутен-2 дает большинство реакций по месту первичного хлора и реагирует как обычный галогеналкил. Так ведет он себя в реакциях Фридель-Крафтса, при алкилировании ароматических углеводородов и фенолов, реагирует с Гривьяровскими соединениями, вступает в реакцию с малоновым и ацетоуксусным эфирами, реагирует с аммиаком и некоторыми аминами по Гофману, подвергается гидролизу под влиянием щелочных агентов, реагирует с солями карбоновых кислот и т. д.

2. Хлор, стоящий у двойной связи, наоборот, в самом 1,3-дихлорбутене-2 малоподвижен. Однако в некоторых его производных хлор при двойной связи приобретает заметную подвижность. Такие соединения весьма легко подвергаются гидролизу, образуя соответствующие кетопроизводные.

3. Активность двойной связи в 1,3-дихлорбутене-2 изучена нами лишь на малом количестве объектов, и следует отметить только, что способность двойной связи к присоединению, благодаря наличию при ней атома хлора, значительно ниже, чем в обычных этиленовых соединениях.

В специфических условиях удалось провести окисление по двойной связи, а именно при окислении арилхлорбутенов перманганатом в растворе ацетона и при окислении самого 1,3-дихлорбутена-2 разбавленной азотной кислотой.

Одной из первых реакций, изученных нами, были различные реакции хлоралкилирования при помощи 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии безводного хлористого алюминия. Подвергнуты хлоралкилированию некоторые ароматические углеводороды и фенол. Выход моноалкилированных продуктов колеблется при этом в пределах от 30 до 54%.

Эта реакция, являясь частным случаем реакции Фридель-Крафтса, может рассматриваться как способ получения арилхлорбутенов, соединений весьма интересных в качестве промежуточных продуктов для синтеза ряда новых соединений.

Синтезированные нами арилхлорбутены и их свойства показаны в таблице № 1.

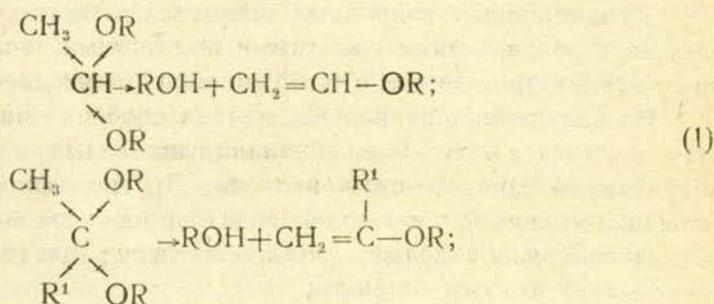
Изучение свойств арилхлорбутенов показало, что эти соединения могут быть подвергнуты ряду превращений. Хлор при двойной связи оказавшийся, как и следовало ожидать, не активным при взаимодействии с металлическим магнием, этил магнийбромидом, малоновым эфиром, ацетоуксусным эфиром, оказался весьма подвижным при взаимодействии с алкоголями.

Арилхлорбутены легко реагируют с алкоголями или спиртовым раствором едкого кали и образуют эфиры энолов или α, β -замещенные виниловые эфиры. (Полученные нами виниловые эфиры и их свойства показаны в таблице № 1.)

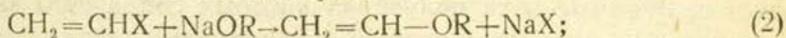
Как известно, для синтеза виниловых эфиров известен ряд способов.

Впервые простой виниловый эфир был получен Вислиценусом в 1874 г., действием металлического натрия на ацеталь хлорацетальдегида.

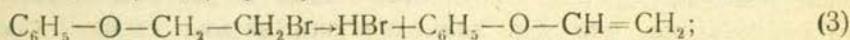
Генри (1885 г.), Клайзен (1894 г.) предложили метод получения простых виниловых эфиров из ацетала ацетальдегида путем продолжительного нагревания его с фосфорным ангидридом в присутствии хинолина. Зигмонд и Ухан показали, что отщепление молекулы спирта от ацеталей с образованием виниловых эфиров протекает при пропускании их паров над кусками нагретой глины. В дальнейшем этот метод был подвергнут усовершенствованию, причем было показано, что отщепление молекулы спирта от ацетала в паровой фазе может протекать при применении различных катализаторов, преимущественно состоящих из металлов I и VIII групп периодической системы.



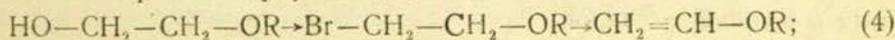
В многочисленных патентах предложен путь получения виниловых эфиров, основанный на взаимодействии хлористого или бромистого винила с алкоголями или фенолями



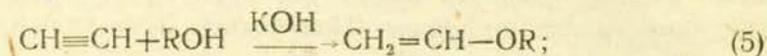
Wohl и Berthold предложили метод получения виниловых эфиров путем отщепления HBr от β -галогидзамещенных насыщенных простых эфиров, например от β -бромфенетола.



Очень интересен метод получения виниловых эфиров из моногликолевых простых эфиров, предложенный Chalmers'ом



Наконец, для получения простых виниловых эфиров мы имеем метод Фаворского, предложенный еще в 1888 г. и детально разработанный в последние годы Шостаковским. Этот метод чрезвычайно прост для синтеза алкил и арилвиниловых эфиров, так как исходными продуктами синтеза во всех случаях являются ацетилен и спирты. Повидимому он менее применим для синтеза замещенных виниловых эфиров, ввиду малой доступности гомологов ацетилена.



Таким образом, как видно из приведенных способов, для промышленного синтеза алкил и арилвиниловых эфиров могут иметь значение только метод Фаворского и Шостаковского и отчасти метод Chalmers'a.

Предложенный нами метод получения виниловых эфиров¹⁷ отличается от указанных методов тем, что он является почти единственным методом получения α, β -замещенных виниловых эфиров, соединений, которые еще до сих пор не были получены. Синтез их стал возможным благодаря предложенному нами методу получения арилхлорбутенов.

Также, как и другие простые виниловые эфиры, полученные нами замещенные виниловые эфиры легко гидролизуются в присутствии разбавленных минеральных кислот с образованием жирно-ароматических кетонов. Полученные жирно-ароматические кетоны и их свойства показаны в таблице № 1.

α, β -замещенные виниловые эфиры и соответствующие им кетоны оказались обладающими приятными цветочными запахами и повидимому найдут применение в парфюмерной промышленности.

Из полученных виниловых эфиров особенно интересным по запаху оказался α -метил- β -бензил-винил-гликолевый эфир, обладающий интенсивным запахом цитро-неллола. Другие эфиры: α -метил- β -бензил-винил-этиловый, α -метил- β -бензил-винил-бутиловый и α -метил- β -бензил-винил-изоамиловый, обладают также цветочными запахами с несколько пряным оттенком.

Возможность синтеза, по предложенному нами методу, новых виниловых эфиров позволяет получать из них целый ряд жирноароматических кетонов, представляющих интерес как душистые вещества, обычные пути получения которых сопряжены либо с применением мало доступных исходных продуктов, либо связаны с применением многоступенчатого и сложного по технике синтеза.

Выяснение склонности α, β -замещенных виниловых эфиров к полимеризации детально изучается нами в настоящее время. Пока установлено, что при хранении они весьма стойки, самопроизвольно не полимеризуются. Не полимеризуются также в присутствии перекиси бензоила. Образуют полимеры в присутствии галлоидных солей металлов.

При конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с фенолом в присутствии

безводного AlCl_3 был получен пара-хлорбутенилфенол с выходом лишь 23% от теории. Этот продукт оказался весьма интересным, т. к. при конденсации с формальдегидом была получена прозрачная смола, хорошо растворимая в растительных маслах. Эта смола по своим свойствам приближается к смоле, получаемой путем конденсации паратретичного бутилфенола с формальдегидом, известной под названием 100%-ной смолы и имеющей большое значение для получения высококачественных лаковых покрытий.

Обычно такие смолы образуются при конденсации с формальдегидом фенолов, содержащих в замещающем водород фенола радикале третичный углеродный атом (третичный бутил, третичный амил). Хлорбутенилфенол также содержит в алкильном радикале третичный углеродный атом, хотя и удаленный от ядра на два углеродных атома. Поскольку паранормальный бутилфенол при конденсации с фенолом не образует 100%-ной смолы, то можно допустить, что для образования последней необходимо, чтобы в замещающем водород фенола радикале обязательно присутствовал третичный углеродный атом, независимо от того, какое положение будет занимать он в радикале.

А. Бабаян¹⁸ изучена реакция 1,3-дихлорбутена-2 с аммиаком. Установлено, что при взаимодействии с последним в газовой фазе в присутствии некоторых катализаторов, дихлорбутен образует соответствующие первичный, вторичный и третичный амины; выделены и изучены хлорбутениламин, ди(хлорбутенил)амин и три(хлорбутенил)амин. Получены и охарактеризованы их хлоргидраты. Найдено, что первые два амина, подобно прочим первичным и вторичным аминам жирного ряда, с нитропруссидом натрия и ацетоном дают фиолетовую окраску. Третичный три(хлорбутенил)амин этой цветной реакции, как и следовало ожидать, не дает.

Аналогичным образом реагирует 1,3-дихлорбутен-2 и с аминами. Взаимодействием его с дибутил- и диизобутиламинами синтезированы дибутилхлорбутенил- и, соответственно, диизобутилхлорбутениламины. Третичный характер последних был доказан отсутствием цветной реакции с нитропруссидом натрия и ацетоном.

Реакция окисления 1,3-дихлорбутена-2, как видно из вышеизложенного, до сих пор еще не подвергалась исследованию. Между тем при окислении его различными окислителями можно ожидать образования некоторых продуктов, представляющих практическую ценность.

Нами совместно с Г. Мкрян¹⁹ исследованы пока продукты окисления 1,3-дихлорбутена-2 разбавленными водными растворами азотнокислого кальция и азотной кислоты. При действии этих окислителей на дихлорбутен имеет место окислительный гидролиз последнего, приводящий к образованию уксусной и щавелевой кислот. Найдено, что при определенных условиях (4 моля 20%-ной азотной кислоты

на 1 моль дихлорбутена) выход щавелевой кислоты может быть доведен до 43—45% теоретического количества.

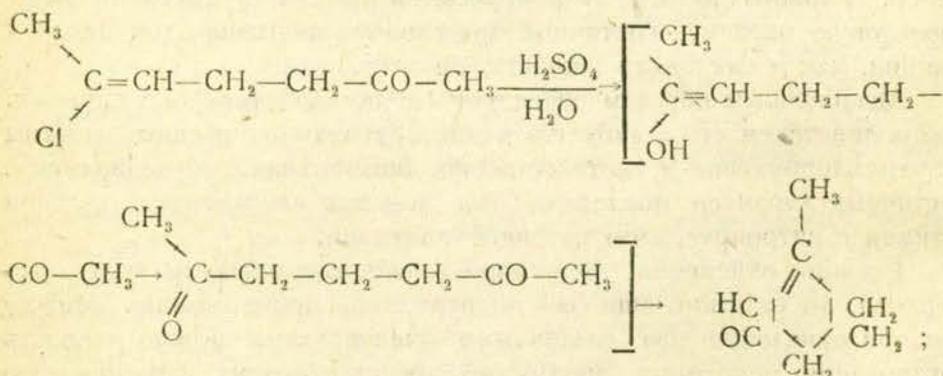
Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным и малоновым эфирами было исследовано в нашей лаборатории Татевосян Г. Т.²⁰ при участии Меликян М., Тютерян М. и Исагулянц Г. В.

Действием 1,3-дихлорбутена-2 на натриевые производные малонного и алкилмалоновых эфиров получен ряд неописанных хлоркротилмалоновых эфиров. Путем конденсации последних с мочевиной синтезированы четыре новые замещенные барбитуровые кислоты. Предварительное фармакологическое испытание этих барбитуровых кислот показало, однако, что они сильно токсичны и спотворными свойствами не обладают.

Омылением и декарбоксилированием алкил-γ-хлоркротилмалоновых эфиров получены соответствующие алкил-γ-хлоркротилмалоновые и уксусные кислоты.

Найдено, что при действии концентрированной серной кислоты на алкил-γ-хлоркротил уксусные кислоты последние на холоду подвергаются омылению с образованием соответствующих алкил-γ-ацетилмасляных кислот. (Таблица № 2.)

Интересно действие серной кислоты на 2-хлоргептен-2-он-6, синтезированный впервые Исагулянц Г. В. конденсацией 1,3-дихлорбутена-2 с ацетоуксусным эфиром и последующим кетонным расщеплением γ-хлоркротилацетоуксусного эфира. При омылении этого хлоркетона серной кислотой следовало ожидать образование δ-дикетона—диацетилпропана. Однако, последний в момент своего образования подвергается внутримолекулярной альдольной конденсации, образуя метилциклогексенон



Тем самым разработан новый метод синтеза большого ряда циклических кетонов, гомологов циклогексанона.

Выводы

Подвергнуты детальному исследованию различные реакции с 1,3-дихлорбутеном-2 в направлении использования всех его трех функций.

1. Установлено, что 1,3-дихлорбутен-2 по месту первичного хлора ведет себя во многих реакциях, как обычный галогеналкил.

Изучено взаимодействие его с ароматическими углеводородами и фенолом, с малоновым и ацетоуксусным эфирами, аммиаком, алкоголями, солями карбоновых кислот, а также гидролиз его в присутствии гидроокисей щелочных и щелочно-земельных металлов.

2. По месту хлора у двойной этиленовой связи исследована возможность замены хлора при двойной связи в производных 1,3-дихлорбутена-2 на алкокси группы, а также гидролиз в присутствии минеральных кислот с образованием кетопроизводных.

3. По месту двойной (этиленовой) связи изучены условия окисления 1,3-дихлорбутена-2 и некоторых его производных.

4. Предложены методы получения: арилхлорбутенов, хлоркротилзамещенных малонового и ацетоуксусного эфиров, хлоркротилуксусной кислоты, хлоргептенона, арилуксусных кислот, щавелевой кислоты, хлоркротиламинов. Разработаны оригинальные методы синтеза циклических кетонов и кетокислот, α,β -замещенных виниловых эфиров и соответствующих им кетонов.

5. Установлено, что α,β -замещенные виниловые эфиры обладают приятными (цветочными) запахами и могут быть использованы в парфюмерной промышленности. Тем самым открывается возможность применения в качестве душистых веществ нового класса органических соединений, а также синтеза из α,β -замещенных виниловых эфиров большого количества новых интересных по своим свойствам соединений.

6. Синтезировано и идентифицировано 34 новых неописанных в литературе соединения.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория акад. В. И. Исагулянц

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Rubber Chemistry and Technology* IX № 3 383—408. Клебанский, Цюрик и Долгопольский.
2. Carothers and Collins *Am. Soc.* 54 4066 (1932 г.); С. 1933 I 402.
3. С. 1932 III 2107.
4. Чурбанов *ЖОХ* 10 977 (1940 г.)
5. Carothers and Berchet *Am. Soc.* 55 1628; С. 1933 II 363; А. Р. 1964720 С. 1934 II 3180.
6. А. Р. 1965369 С. 1935 I 3725.
7. Клебанский и Чевычалова, „Синтетический каучук“ 1935 г. № 6 16.
8. Клебанский, Чевычалова и Беленькая *ЖПХ* 1936 г. 1985.
9. Тищенко *ЖОХ* 7 658 (1937 г.)
10. Клебанский и Чевычалова. Отчет 140 27 XII-39 г.
11. А. А. Петров *ЖОХ* 10 1918 (1940 г.)
12. А. Р. 2079758 С. 1937 II 2597.
13. Е. Р. 443113 С 1937 I 388.
14. Е. Р. 423349 С. 1936 I 4098.

15. Журнал резиновой промышленности 1936 г. 1079; С. 1937 I 2650 (Клебанский, Долгопольский и Цюрик).
 16. В. И. Исагуляни и Н. Мушегян. Известия Армянского филиала Академии Наук СССР № 3—4 1942; там же № 9—10 1942 г. стр. 47—51.
 17. В. И. Исагуляни, А. Терзян, Н. Мушегян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.
 18. А. Бабаян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.
 19. В. И. Исагуляни и Г. Мкрян, печатается в Изв. Академии Наук Арм. ССР.
 20. Г. Татевосян, печатается в Известиях Академии Наук Арм. ССР.

ԱԿԱԳ. Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆԻՑ

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 1,3-ԴԻԲԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Մանրամասնորեն ուսումնասիրված են տարբեր ռեակցիաներ 1,3-դիբլորբուտեն-2-ի հետ՝ սրա բոլոր երեք ֆունկցիաներն օգտագործելու ուղղությամբ:

1. Հաստատված է, որ 1,3-դիբլորբուտեն-2-ը, առաջնային քլորի տեղում, շատ ռեակցիաների մեջ հանդես է գալիս որպես սովորական հալոգենալիլ:

Ուսումնասիրված է 1,3-դիբլորբուտեն-2-ի փոխազդեցությունը արոմատիկ ածխաջրածինների և ֆենոլի, մալոնա- և ացետոքացախաթթվական էթերների, ամոնիակի, ալիոհոլլատների և կարբոնաթթուների աղերի հետ, ինչպես նաև նրա հիդրոլիզը ալկալի և հողալկալի մետաղների հիդրօքսիդների ներկայությամբ:

2. Պարզված է 1,3-դիբլորբուտեն-2-ի ածանցյալների մեջ կրկնակի կապի մոտ գտնվող քլորը ալիոքսի խմբերով փոխարինելու, ինչպես նաև առաջինների հիդրոլիզի միջոցով, հանքային թթուների օգնությամբ, կետո-ածանցյալներ ստանալու հնարավորությունը:

3. Ուսումնասիրված են 1,3-դիբլորբուտեն-2-ի և նրա մի քանի ածանցյալների կրկնակի (էթիլենային) կապի տեղով օքսիդացնելու պայմանները:

4. Առաջարկված են արիլբլորբուտենների, ալիլբլորբուտիլմալոնա- և ացետոքացախաթթվական էթերների, ալիլբլորբուտիլ քացախաթթուների, քլորհեպտենոնի, արիլքացախաթթուների, թրթնջկաթթվի, քլորկրոտիլամինների ստացման մեթոդներ, Մշակված են ցիկլիկ կետոնների և կետոթթուների, α, β -տեղակալված վինիլ-էթերների և համապատասխան կետոնների սինթեզման օրիգինալ մեթոդներ:

5. Հաստատված է, որ α, β -տեղակալված վինիլ-էթերներն օժտված են դուրեկան (ծաղկային) հոտով և կարող են կիրառություն գտնել անուշահոտ նյութերի արդյունաբերության մեջ: Սրանով խկ ստեղծվում է, իբրև հոտավետ նյութեր, օրգանական միացությունների նոր դասի կիրառման, ինչպես նաև α, β -տեղակալված վինիլ-էթերներից մեծ քանակությամբ, իրենց հատկություններով հետաքրքրական նոր միացությունների սինթեզման հնարավորություն:

6. Մինթեզված և իզոմերիֆիցված են 34 նոր, դրականության մեջ նկարագրված միացություններ:

V. I. Isagulyants

Synthesis on the basis of 1,3-dichlorbuten-2

S u m m a r y

Different reactions with 1,3-dichlorbuten-2 have been investigated in detail in view of using all 3 functions of it.

1. It has been stated that 1,3-dichlorbuten-2 concerning primary chlorine behaves at many reactions like common halogenalkyl.

Its interaction with aromatic hydrocarbons and phenol, with malonic and acetoacetic esters, ammoniac, alcoholates, carbonic acids salts has been studied as well as its hydrolysis at the presence of hydroxides of alkalic and alkalicearth metals.

2. Concerning chlorine at a double ethylenic bond the possibility of substituting chlorine at a double bond in the derivatives of 1,3-dichlorbutene-2 by alcoxy groups has been studied, as well as the hydrolysis at the presence of mineral acids with the formation of keto-derivates.

3. Concerning a double (ethylenic) bond the oxidation conditions of 1,3-dichlorbutene and some of its derivatives have been studied.

4. Methods are proposed to obtain: arylchlorbutenes of chlorcrotyl substituted malonic and acetoacetic esters, chlorcrotylacetic acid, chlorheptenon, arylacetic acid, oxalic acid, chlorcrotylamines. Original methods to synthesize cyclic ketones and ketoacids, α,β -substituted vinylic ethers and corresponding ketones are worked out.

5. It has been stated, that α,β -substituted vinylic ethers have an agreeable (flower) odour and may be used by the perfumery industry. This affords the possibility to use a new kind of organic compounds as aromatic matter as well as syntheses of α,β -substituted vinylic ethers of a great number of new interesting by their properties compounds.

6. 34 new not described by the special literature compounds have been synthesized and identified.

Акад. В. И. Исагулянц и Г. М. Жиряк

Окисление 2,4-дихлорбутена-2

Сообщение I

Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 разбавленными водными растворами азотнокислого кальция и азотной кислоты

Действие разбавленных водных растворов некоторых азотно-кислых солей и азотной кислоты, как показали работы Lauth, Grimaux,¹ а также Шорыгина и сотр.² приводит к окислительному гидролизу хлористого бензила, который в результате омыления и окисления превращается, довольно легко, в бензальдегид и бензойную кислоту.

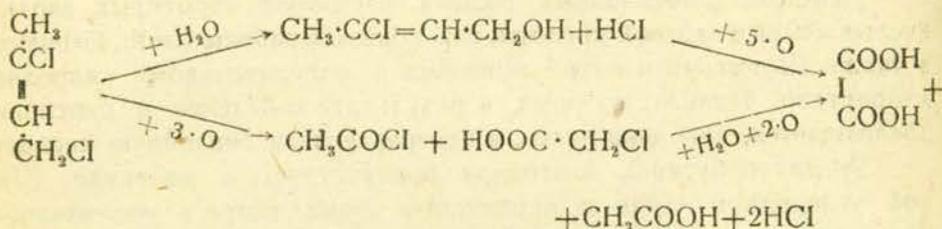
2,4-дихлорбутен-2, благодаря присутствию в молекуле двойной углеродной связи и первичного атома хлора в положении-4, могло бы дать с вышеуказанными окислителями, в присутствии воды, продукты, обуславливаемые одновременным окислительным расщеплением двойной связи и окислительным омылением содержащего первичный атом хлора углеродного атома. Конечным продуктом такого комбинированного окисления 2,4-дихлорбутена-2 является щавелевая кислота, о получении которой и сообщается.

В качестве окислителей для 2,4-дихлорбутена-2 нами были выбраны разбавленные водные растворы азотной кислоты, а из солей—водные растворы азотнокислого кальция. Однако, для получения щавелевой кислоты $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ оказался неподходящим окислителем. Нитрат кальция, как известно, действует как окислитель только в кислой среде, вследствие образования свободной азотной кислоты. При полном расщеплении двойной связи и омылении 2,4-дихлорбутена-2 возможно выделение только 2 молей HCl , в то время как для получения лучших выходов щавелевой кислоты, как показали опыты с азотной кислотой, необходимо не менее 4 молей HNO_3 . Правда, образующаяся щавелевая кислота, хотя и способна выделить HNO_3 из нитрата кальция, но ее количество в начале реакции настолько мало, что не может заметно влиять на течение окислительного процесса. Поэтому из-за недостатка потребного количества азотной кислоты для окисления 2,4-дихлорбутена-2, реакция может остановиться на промежуточных стадиях, что действительно имеет место, и благодаря чему выход щавелевой кислоты пони-

жается. Только при продолжительном действии взятого в большом избытке 30%-го ($d=1,26$) раствора азотнокислого кальция удается довести выход щавелевой кислоты до 11,2—12% (при пересчете полученного щавелевокислого кальция на щавелевую кислоту).

Сравнительно лучших результатов удалось добиться при работе с 10—20% водными растворами азотной кислоты. При этом установлено, что наилучший выход (43,5—45,5%) щавелевой кислоты получается при работе с 20,2%-ой HNO_3 ($d=1,12$), взятой в количестве, соответствующем 4 молям на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2. Применение более концентрированной азотной кислоты или изменение температурных условий и продолжительности реакции привели к понижению выхода щавелевой кислоты.

Схематически процесс окисления 2,4-дихлорбутена-2 азотной кислотой может быть представлен в следующем виде:



Следует отметить, что повидимому, как показали опыты при варьировании количества окислительного агента, окислительное расщепление 2,4-дихлорбутена-2 по месту его двойной связи происходит быстро и полностью уже при действии молярного количества $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, что соответствует 2HNO_3 . Что же касается омыления первичного атома хлора, то оно осуществляется лишь при продолжительном действии карбонатов (мела) и протекает сравнительно медленно.³ Таким образом, реакция окисления 2,4-дихлорбутена-2 выбранными окислителями может рассматриваться как реакция преимущественно двойной углеродной связи.

Для выяснения химизма образования щавелевой кислоты, а также обнаружения и идентификации промежуточных продуктов окисления, особенно при применении $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, работа эта в настоящее время продолжается.

Экспериментальная часть

Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотной кислоты

В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешалкой, с ртутным затвором и обратным холодильником, вносит-

ся 50 г 2,4-дихлорбутена-2 (Т. кип. 124—125° при 680 мм рт. ст.) и 500 мл. водного раствора HNO_3 $d=1,12$ (20, 2%-ным), что соответствует 113 г 100%-ной HNO_3 . (Азотная кислота взята с небольшим избытком против расчета 4 моля ее на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2).

Реакционная смесь нагревается на водяной бане, при постоянном перемешивании, в течение 1—2 часов до 60°. По достижении этой температуры содержимое колбы зеленеет и начинается выделение газов, наблюдаемое в контрольном гидравлическом счетчике, соединенном с обратным холодильником. По мере течения реакции и саморазогревания, выделение газов усиливается. Во избежание бурного течения реакции, реакционная смесь охлаждается водой и температура в течение опыта поддерживается при 60—70° (в основном при 65°), при поднятии температуры выше 70° конденсация зеленой жидкости в холодильнике заметно возрастает, что при бурном выделении газов ведет к механическим потерям. По мере хода реакции маслянистый слой 2,4-дихлорбутена-2 исчезает (через 2—3 часа), зеленая ранее жидкость почти обесцвечивается (слабая желто-зеленая окраска) и выделение газов уменьшается; полное прекращение выделения газов указывает на окончание реакции. Выделяющиеся газы имеют резкий запах и действуют на глаза; в реакционной аппаратуре они бесцветны, но при соприкосновении с воздухом бурно в результате реакции $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$.

Для выделения щавелевой кислоты из реакционной смеси последняя упаривается в вакууме на водяной бане. Упаренный остаток щавелевой кислоты смывается из колбы небольшим количеством горячей воды, из которой чистая щавелевая кислота выделяется дробной кристаллизацией, в виде дугидрата. Выход дугидрата щавелевой кислоты с т. пл. 100—101°, 22—23 г, что составляет 43,5—45,5% от теории. Смешанная проба полученной щавелевой кислоты с чистым дугидратом щавелевой кислоты не дали депрессии.

Окисление 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотнокислого кальция

В реакционную колбу (описание прибора—см. предыдущий опыт), вносится 50 г 2,4-дихлорбутена-2 и 500 мл. 30%-го раствора азотнокислого кальция ($d=1,26$).

Реакционная смесь при постоянном энергичном перемешивании подогревается в течение 4 часов до 70°. При этой температуре начинается выделение газов и изменение цвета реакционной смеси. Дальнейшее течение реакции аналогично ее протеканию при окислении 2,4-дихлорбутена-2 азотной кислотой. Реакция проводится при температуре 70—85°. Исчезновение маслянистого слоя и заметное уменьшение выделения газов наступает после 2—3-часового нагревания и сопровождается образованием белого осадка щавелевокислого кальция. Для окончания реакции реакционная смесь перемешивается при нагревании до 80—95° около 6—8 часов до практического прекращения выделения окислов азота.

По охлаждении реакционной смеси, путем фильтрации отделяется образовавшийся гидратный щавелевокислый кальций. Выход воздушного сухого гидратного щавелевокислого кальция—18—19 г, что соответствует 10,1—10,7 г щавелевой кислоты в виде дву-гидрата или 11,2—12% от теории.

Выводы

1. При взаимодействии водных растворов азотнокислого кальция и азотной кислоты с 2,4-дихлорбутеном-2, в результате окислительного расщепления окислительного омыления получается щавелевая кислота.

2. Получение щавелевой кислоты окислением 2,4-дихлорбутена-2 водным раствором азотнокислого кальция не целесообразно, вследствие низких выходов.

3. Лучший выход—43,5—45,5% от теории получен при работе с 20%-ой азотной кислотой при соотношении 4 моля азотной кислоты на 1 моль 2,4-дихлорбутена-2.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория акад. В. И. Исагулянц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Lavth, Grimaux, Bull., [2], 7, 106 (1867).
2. П. Шорыгин, И. Кизбер и Е. Смолянинова, Ж. Х. П., 3, 721 (1930).
3. Д. В. Тищенко, Ж. О. Х., 7 658 (1937)

Ավագ. Վ. Ի. Իսագուլյանց եւ Գ. Մ. Մկրյան

2,4-ԴԻԷԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում 1

Օգտալարքվի ստացումը 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացմամբ ազոտաթթվա-կան կալցիումի և ազոտական քրվի նոսր ջրային լուծույթների միջոցով

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ազոտաթթվական կալցիումի և ազոտական թթվի ջրային լուծույթ-ների 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի հետ փոխներդրածուծյան դեպքում, շնորհիվ դերջինիս միաժամանակ օքսիդացման և ճեղքման, ինչպես և սպանացման և օքսիդացման, ստացվում է օքսալաթթու:

Ցածր ելքերի պատճառով օքսալաթթվի ստացումը 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացմամբ ազոտաթթվական կալցիումի ջրային լուծույթով աննպատակահարմար է:

Օքսալաթթվի համեմատաբար լավ ելք, 43,5—45,5% թեորիայի, ստացվում է 2,4-դիքլորբուտեն-2-ը 20%-ոց ազոտական թթվով օքսիդացնելու դեպքում:

V. I. Issagulians and G. M. Mkrian

Oxidation of 2,4-dichlorobuten-2

Report 1

Obtaining oxalic acid by oxidation of 2,4-dichlorobuten-2 with diluted water solutions of calcium nitrate and nitric acid

Summary

At the interaction of water solutions of calcium nitrate and nitric acid with 2,4-dichlorobuten-2 oxalic acid is formed as the result of oxidizing separation and oxidizing hydrolysis of 2,4-dichlorobuten-2.

The obtaining of oxalic acid by oxydation of 2,4-dichlorobuten-2 by means of a calcium nitrate water solution is not advisable because of the small yields.

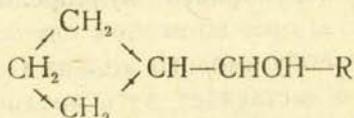
A relatively larger yield of oxalic acid (43,5—45,5% of the calculated quantity) is obtained at the oxidation of 2,4-dichlorobuten-2 with 20% nitric acid.

ХИМИЯ

Г. Т. Гатевосян и М. И. Меликян

Действие бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол

Действие галоидоводородных кислот и кислых водоотнимающих веществ на циклобутилкарбинол и его третичные производные сопровождается, как это показано в классических исследованиях Демьянова¹ и Кижнера², глубокой изомеризацией углеродного скелета, приводящей к образованию соответствующих производных циклопентана. Отношение к подобного рода реагентам вторичных циклобутилкарбинолов общей формулы



систематическим исследованиям до настоящего времени не подвергалось. Естественно было бы ожидать, что и вторичные циклобутилкарбинолы при взаимодействии с этими реагентами будут претерпевать аналогичную изомеризацию. Однако, касающиеся данного вопроса единичные литературные указания противоречат этому предположению.

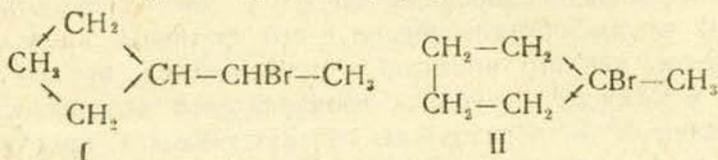
Так, Перкин мл.³ приписал строение нормальных продуктов реакции бромиду и иодиду, образующимся при действии бромистоводородной и иодистоводородной кислот на этилциклобутилкарбинол, не приведя, впрочем, никаких доказательств в пользу этого допущения. Н. Д. Зелинский и Гутт⁴ описывают этилциклобутан, приготовленный действием иодистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол и дальнейшим восстановлением иодида цинковой пылью и уксусной кислотой. При окислении углеводорода азотной кислотой авторами получена янтарная кислота, и это обстоятельство заставило их признать наличие в нем четырехчленного кольца.

Других указаний о действии галоидоводородных кислот на вторичные циклобутилкарбинолы в литературе не имеется.

Ранее сообщалось,⁵ что при дегидратации простейшего спирта этого ряда—метилциклобутилкарбинола с помощью щавелевой кислоты углеродный скелет последнего претерпевает изомеризацию,

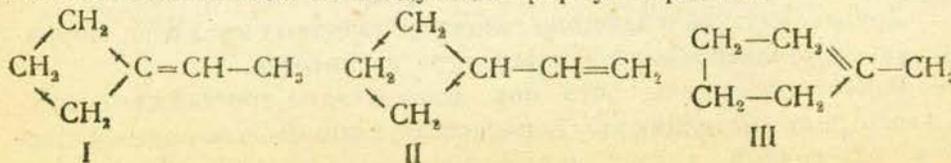
аналогичную изомеризации циклобутилкарбинола и его третичных производных; единственным продуктом дегидратации оказался углеводород с пятичленным циклом—1-метилциклопентен-1. Полная аналогия в отношении указанных спиртов к кислым водоотнимающим средствам давала основание ожидать, что и взаимодействие галогеноводородных кислот со вторичными циклобутилкарбинолами и, в частности, с метилциклобутилкарбинолом будет сопровождаться, в противоположность приведенным выше наблюдениям, изомеризацией четырехчленного кольца в пятичленное. Исследованию продукта взаимодействия метилциклобутилкарбинола с бромистоводородной кислотой и посвящена настоящая статья.

Строение бромида, полученного взаимодействием бромистоводородной кислоты с метилциклобутилкарбинолом может быть выражено одной из двух следующих формул:



Разница между найденной и вычисленной из атомных коэффициентов величинами молекулярного лучепреломления (0,27) лежит в пределах ошибки опыта; она, во всяком случае, значительно меньше инкремента для циклобутанового кольца (в среднем 0,45). Уже одно это обстоятельство заставляет дать предпочтение формуле (II). Вначале предполагалось установить строение бромида путем обратного перевода его в спирт; при этом ожидалось образование исходного метилциклобутилкарбинола (I) или, соответственно, описанного Зелинским и Наметкиным⁶ 1-метилциклопентанола-1 (II). Однако, все попытки прямого или косвенного (через ацетат) получения спирта не дали ожидаемых результатов; при нагревании бромида с окисью свинца в запаянной трубке, при действии на него водными растворами соды и углекислого бария и, наконец, при взаимодействии с безводным уксуснокислым натрием—во всех случаях имело место образование неопределенного углеводорода и выделить спирта не удавалось. Необходимо отметить, что обнаруженная в этих опытах способность к легкому отщеплению бромистого водорода свидетельствует о третичном характере бромида и, тем самым, подтверждает справедливость формулы (II).

Неопределенному углеводороду C_6H_{10} , образуемому с хорошим выходом при отщеплении бромистого водорода хинолином, будет соответствовать одна из следующих формул строения:

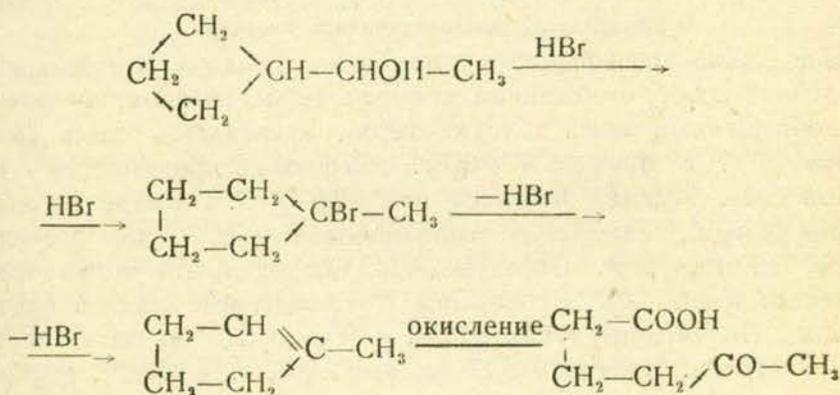


Кроме того, ненасыщенный углеводород мог представлять собой и смесь этих изомеров.

Физические свойства полученного нами углеводорода (т. кип. $69-71^{\circ}/_{680\text{мм}}$ d_4^{13} 0,7812, n_D^{13} 1,4321) хорошо совпадали со свойствами 1-метилциклопентена-1 (т. кип. $75,5-76^{\circ}/_{760\text{мм}}$ d 0,7979 n_D^{13} 1,4347).⁷ Следует, впрочем, принять во внимание, что неизвестные до настоящего времени изомеры (I) и (II) по своим физическим свойствам также должны быть весьма близки к 1-метилциклопентену-1. Хорошее совпадение найденной (27, 26) и вычисленной (27, 24) величин молекулярной рефракции и отсутствие какого-либо инкремента и тут дает основание считать наиболее вероятной формулу (III), не содержащую циклобутанового кольца.

Строение углеводорода, как 1-метилциклопентена-1 было окончательно доказано его окислением перманганатом калия; единственным продуктом окисления оказалась идентифицированная в виде семикарбазона γ -ацетилмасляная кислота. Циклобутанона (или янтарной кислоты) и, соответственно, циклобутанкарбоновой кислоты, образования которых следовало ожидать при наличии этилиден- и винилциклобутанов, в продукте окисления не обнаружено.

Взаимодействие бромистоводородной кислоты с метилциклобутилкарбинолом и дальнейшие превращения бромида можно, таким образом, выразить следующей схемой:



Описание опытов

Метилциклобутилкарбинол был приготовлен восстановлением ацетилциклобутана. Для получения последнего смесь паров циклобутанкарбоновой и уксусной кислот пропускалась над катализатором MnO при $410-420^{\circ}$.⁸ Ацетилциклобутан восстанавливался натрием в сыром эфире.⁹

Исходный препарат метилциклобутилкарбинола обладал следующими свойствами:

т. кип. $138-139^{\circ}/_{767\text{мм}}$, d_4^{20} 0,8974, n_D^{20} 1,4443, M_{R_D} найдено 29,61
 для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ вычислено M_{R_D} 29,19
 инкремент 0,42

Получение бромида

К 7 г метилциклобутилкарбинола, находящимся в колбочке с обратным холодильником, при помешивании и охлаждении водой прилито через холодильник 30 мл. насыщенной при 0° бромистоводородной кислоты ($d=1,8$). Смесь оставлена на день, после чего слабопрокипячена в течение 25—30 минут. После охлаждения содержимое колбы влито в равный объем холодной воды и продукт реакции дважды извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой, разбавленным раствором соды, еще два раза водой, после чего высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира осталось 8,12 г сырого бромида. После двух перегонки в вакууме получено 7,02 г (61,5% теории) бромида со следующими свойствами:

т. кип. $74-76^{\circ}_{82\text{мм}}$ d_4^{13} 1,3004; n_D^{13} 1,4823 MR_D найдено 35,74

для $C_6H_{11}Br$ вычислено MR_D 35,47

Бромид обладает довольно приятным запахом алкилбромида. На свету он неустоек; бесцветный после перегонки, он, вследствие разложения, вскоре приобретает сине-фиолетовую окраску. Содержания брома в нем, в сравнении с вычисленным, несколько повышенное (около 1%). Определение брома по Степанову:

0,1947 г вещ. 0,2294 г AgBr 50,13% Br

0,2410 " " 0,2830 " 49,93% "

для $C_6H_{11}Br$ вычислен процент Br 49,02

Отщепление бромистоводородной кислоты

Отщепление производилось с помощью хинолина. В небольшой круглодонной колбе, снабженной длинным дефлегматором, соединенным с обращенным вниз холодильником, нагревалась смесь 26 г хинолина и 17 г бромида $C_6H_{11}Br$. Нагревание производилось на масляной бане. Реакция началась при 120—130°. По мере отгонки продукта реакции температура бани повышалась и к концу реакции доведена до 190—200°. Образующийся непредельный углеводород перегонялся при 65—73° и собирался в охлаждаемом ледяной водой приемнике. Полученный таким путем углеводород был затем перегнан над натрием. Получено 6,77 г вещества, т. е. 79,2% теории. После вторичной перегонки над натрием получен углеводород со следующими свойствами:

т. кип. $69-71^{\circ}_{680\text{мм}}$ d_4^{13} 0,7812; n_D^{13} 1,4321 MR_D найдено 27,26

для C_6H_{10} вычислено MR_D 27,24

Раствор перманганата калия углеводородом раскисляется моментально.

Окисление непредельного углеводорода

К смеси 4,38 г углеводорода с небольшим количеством воды при постоянном помешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлен раствор 14 г перманганата калия в 350 мл. воды. После прибавления всего раствора смесь была оставлена при ком-

натной температуре на несколько часов и затем избыток перманганата раскислен прибавлением нескольких капель метилового спирта. Отфильтрованный от перекиси марганца раствор имел слабо-щелочную реакцию.

От фильтрата было отогнано около $\frac{2}{3}$ его объема. Затем от первого отгона было вторично отогнано небольшое количество жидкости. При смешении этой части с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия никакого осадка не образовалось.

Остаток от первой перегонки выпарен на водяной бане досуха. К сиропобразному остатку прилит избыток соляной кислоты и продукт окисления 5—6 раз экстрагирован небольшими порциями эфира. После отгонки эфира осталось около 5,5 г высококипящего масла, перегнавшегося с небольшим разложением в широком температурном интервале $240-267^{\circ}_{680\text{мм}}$. Отогнанная жидкость обладала запахом, напоминающим запах масляной кислоты. Смесь части отгона с несколькими каплями воды после непродолжительного стояния на холоду полностью закристаллизовалась. Отжатые и высушенные на фильтровальной бумаге кристаллы плавилась при $34-36^{\circ}$ (моногидрат γ -ацетилмасляной кислоты).

Другая порция вещества была смешана с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого калия. При этом быстро образовался осадок семикарбазона. Перекристаллизованный из воды семикарбазон при медленном нагревании плавился при $167-169^{\circ}$. Смешанная проба с заведомым моногидратом семикарбазона γ -ацетилмасляной кислоты, плавившимся при $168-169^{\circ}$, имела т. пл. $167-169^{\circ}$.

Выводы

Показано, что единственным продуктом взаимодействия метилциклобутилкарбинола с бромистоводородной кислотой является 1-метил-1-бромциклопентан. Таким образом, вопреки некоторым литературным указаниям циклобутановое кольцо в метилциклобутилкарбиноле, подобно таковому в циклобутилкарбиноле и его третичных производных, под влиянием кислых водоотнимающих веществ и галогеноводородных кислот нацело перегруппировывается в циклопентановое кольцо.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория акад. В. И. Исагулянц

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Демьянов. Ж. Р. Х. О **42** 837 1910 г.
2. Н. М. Кижнер. Ж. Р. Х. О **37** 509 1905 г., **40** 676, 994 1908 г., **41** 135 1909 г.
3. Perkin (jun.) and Singlair. Journ. Chem. Soc. **41** 57 1892 г.
4. Н. Д. Зелинский и Гутт. Бер. **41** 2431
5. Г. Т. Татевосян и А. Терзян. Известия АН Арм. ССР № 1—2, 1944 г.
6. Н. Д. Зелинский и С. С. Наметкин. Бер. **35** 2683 1902 г.
7. Н. Д. Зелинский и А. Ф. Александров. ЖРХО **45** 378 1913 г.
8. Б. А. Казанский. ЖОХ **6** 1598 1936 г., Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский Ж. Р. Х. О. **59** 659 1927 г.

Գ. Ց. Թաղեվոյանի եվ Մ. Հ. Մելիքյան

ԲՐՈՍՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼՑԻԿԼՈՒՐՈՒՏԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Համաձայն մի քանի գրական տվյալների հալոգենջրածնական թթուների փոխազդեցությունը երկրորդային ցիկլոբուտիլկարբինոլների հետ ընթանում է առանց վերջինների ածխածնային կմախքի իզոմերիզացիայի: Սակայն, հայտնի է, որ ցիկլոբուտիլկարբինոլը և նրա երրորդային ածանցյալները ջուր խող թթու միջոցների և հալոգենջրածնական թթուների ազդեցության տակ վերախմբավորվում են ցիկլոպենտանի համապատասխան ածանցյալների:

Համաձայն նախորդ աշխատանքի, մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլը օքսալաթթվի միջոցով դեհիդրատացվում է, տալով 1-մեթիլցիկլոպենտեն-1, ներկա աշխատանքով ցույց է տրված, որ 1-բրոմ-1-մեթիլցիկլոպենտանը հանդիսանում է մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլի և բրոմջրածնական թթվի փոխազդեցության միակ պրոդուկտը:

Այսպիսով, հակառակ վերևում հիշված գրական տվյալների, մեթիլցիկլոբուտիլկարբինոլում, ինչպես նաև ցիկլոբուտիլկարբինոլում ու նրա երրորդային ածանցյալներում ցիկլոբուտանի օղակը ջուր խող թթու միջոցների և հալոգենջրածնական թթուների ազդեցության տակ լիովին վերախմբավորվում է ցիկլոպենտանային օղակի:

G. T. Tatevossian and M. I. Melikyan

The action of hydrobromic acid on methylcyclobutylcarbinol

Summary

According to some literature indications the interaction between secondary cyclobutylcarbinols and halogenhydracids proceeds normally without isomerisation of the carbon skeleton. But cyclobutylcarbinol and its tertiary derivatives as has been shown by the investigations of Demianov and Kishner by the action of acid dehydrating substances and halogenhydracids isomerizes itself forming corresponding derivatives of cyclopentane.

It was previously stated that at the dehydration of methylcyclobutylcarbinol by means of crystalline oxalic acid 1-methylcyclopentene-1 is formed. The present paper shows that the only interaction product between methylcyclobutylcarbinol and hydrobromic acid is 1-bromo-1-methylcyclopentane.

Thus contrary to the above mentioned literature indications the cyclobutane ring in methylcyclobutylcarbinol like that in cyclobutylcarbinol and its tertiary derivatives under the action of acid dehydrating substances and halogenhydracids entirely regroups into a cyclopentane ring.

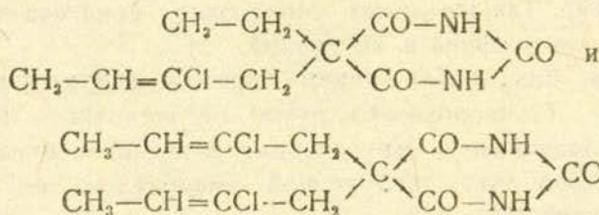
Г. Т. Татевосян и М. Г. Тутерян

О ди(γ-хлоркротил)-барбитуровой кислоте

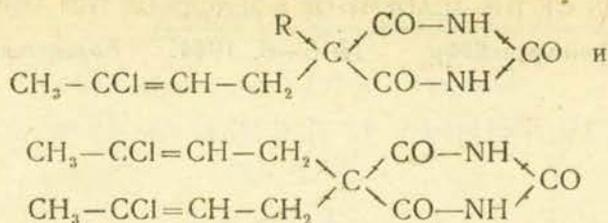
Из многочисленных С, С-двузамещенных производных барбитуровой кислоты особенно сильным снотворным действием обладают, как известно, те из них, в которых один или оба заместителя содержат этиленовую двойную связь. К барбитуратам такого рода относятся в первую очередь широко применяемые препараты диал (диаллилбарбитуровая к-та), нумал (изопропилаллилбарбитуровая к-та) и сандоптал (изобутилаллилбарбитуровая к-та).¹

Целый ряд весьма ценных препаратов этой группы характеризуется наличием в молекуле β-бромаллильного остатка. Таковы: ноктал² (изопропил-β-бромаллилбарбитуровая к-та), сонбутал³ (вторичнобутил-β-бромаллилбарбитуровая к-та), ректон (вторичноамил-β-бромаллилбарбитуровая к-та) и др.

Укажем еще, что в американском патенте, выданном фирме Winthrop Chemical Company,⁴ в качестве ценных снотворных средств рекомендуются также этил-β-хлоркротил- и ди(β-хлоркротил)барбитуровые к-ты.



Эти примеры показывают, что наличие галоида и этиленовой двойной связи в заместителях способствует повышению снотворного действия препаратов ряда барбитуровой к-ты. Поэтому, можно было ожидать, что снотворными свойствами будут обладать также и С, С-двузамещенные барбитуровые к-ты, содержащие один или два γ-хлоркротильных радикала, общей формулы



где R—углеводородный радикал. Вещества эти отличаются от препаратов, указанных в приведенном выше американском патенте, как видно из формул, только положением атома хлора в боковой цепи.

Приготовление такого рода производных барбитуровой к-ты значительно упрощалось благодаря тому обстоятельству, что в нашем распоряжении имелись значительные количества 2,4-дихлорбутена-2, являющегося отходным продуктом одного из крупных химических производств и послужившего нам исходным материалом для введения γ -хлоркротильного остатка.

В настоящей статье описывается синтез первого вещества этой группы—ди(γ -хлоркротил)барбитуровой к-ты.

Предварительные опыты показали, что непосредственное введение γ -хлоркротильных радикалов в барбитуровую к-ту, путем действия на последнюю 2,4-дихлорбутена-2 в щелочной среде происходит чрезвычайно медленно и приводит к плохим выходам. Чаще применяемый путь—получение замещенного малонового эфира и его дальнейшая конденсация с мочевиной—и в данном случае оказался более удобным. Несмотря на неоднократно отмечавшуюся⁵ пониженную реакционную способность первичного хлора в 2,4-дихлорбутене-2, обусловленную влиянием второго, находящегося в β -положении к нему атома хлора, 2,4-дихлорбутен-2, как оказалось, очень легко реагирует с натрмалоновым эфиром, образуя с хорошим выходом (доходящим почти до 80% теоретического) ди(γ -хлоркротил)малоновый эфир. Так же легко происходит конденсация ди(γ -хлоркротил)малонового эфира с мочевиной.

Строение полученной таким образом ди(γ -хлоркротил)барбитуровой к-ты было доказано путем ее щелочного расщепления; при этом образовалась двуосновная к-та, идентичная ди(γ -хлоркротил)малоновой к-те, полученной гидролизом ее диэтилового эфира. (См. стр. 31).

Ди(γ -хлоркротил)малоновая к-та, подобно прочим малоновым к-там, при нагревании легко декарбоксилируется, образуя с хорошим выходом ди(γ -хлоркротил)уксусную к-ту.

Предварительное фармакологическое испытание ди(γ -хлоркротил)барбитуровой к-ты показало, однако, что она снотворными свойствами не обладает и сильно токсична.

В настоящее время ведутся работы по синтезу других, содержащих γ -хлоркротильный остаток, барбитуровых к-т.

Описание опытов

Ди(γ-хлоркротил)малоновый эфир

В колбе, снабженной обратным холодильником, к раствору 6,3 г натрия в 71 г абсолютного спирта прилито 44 г свежеперегнанного малонового эфира. Затем к затвердевшей смеси, при постоянном охлаждении водой и перемешивании постепенно прибавлено 35 г 2,4-дихлорбутена-2 (т. кип. 124—126°). При этом наблюдалось саморазогревание, и содержимое колбы окрасилось в желтоватый цвет. После этого реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения к смеси прибавлена вторая порция раствора алкоголята натрия, приготовленная из 6,3 г натрия и 71 г абсолютного спирта, а затем опять при перемешивании и охлаждении прилито еще 35 г 2,4-дихлорбутена-2. Кипячение реакционной смеси продолжалось еще в течение 4—5 часов, после чего большая часть спирта была отогнана, к остатку в колбе прилита слегка подкисленная серной к-той вода до полного растворения осадка хлористого натрия, продукт реакции с помощью 1,2-дихлорэтана отделен от воды, водный слой еще раз экстрагирован дихлорэтаном, дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием.

Остаток после отгонки дихлорэтана был перегнан в вакууме. До 190—191° перегналось всего 3—4 мл. жидкости, основная же масса ее перегналась при 191—193°/18—19 мм. Получено 74,13 г вещества, что составляет 79,6% теоретического выхода.

Продукт реакции представляет собой слегка зеленоватое, довольно густое масло со следующими свойствами: т. кип. 168—180°/8 мм, 172—174°/9 мм, 191—193°/18—19 мм.

d_4^{16} 1,1437, n_D^{16} 1,4803, MR_D найдено 83,72

для $C_{15}H_{22}O_4Cl_2$ $|\bar{r}$ вычислено MR_D 83,58.

Определение хлора по Степанову

0,2708 г вещ. 0,2230 г $AgCl$ 20,64% Cl

0,4188 „ „ 0,3614 „ $AgCl$ 21,33% Cl

для $C_{15}H_{22}O_4Cl_2$ вычислен процент Cl 21,03

С,С-ди(γ-хлоркротил)барбитуровая кислота

К теплomu раствору 6 г хорошо высушенной мочевины в 55 мл. абсолютного спирта прибавлено 33,7 г свежеперегнанного ди(γ-хлоркротил)малонового эфира. Затем эта смесь была влита в колбу, содержащую раствор 5 г натрия в 55 мл. абсолютного спирта. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 3 часов до 70—80°, после чего нагревание было усилено до температуры кипения спирта. Кипячение продолжалось еще 3 часа. После охлаждения к смеси прибавлено еще 2,5 г мочевины и смесь опять кипятилась в течение 6 часов. После этого спирт из реакционной

смеси был отогнан, к сиропообразному остатку в колбе прибавлено 50 мл. воды (полное растворение), а затем еще 20 мл. соляной к-ты уд. веса 1,165. При этом образовался объемистый осадок. После стояния в течение суток осадок был отфильтрован, причем выдилось небольшое количество нерастворимого в воде масла (возможно исходный эфир). После двукратной кристаллизации из спирта получено 18 г совершенно чистого вещества, что составляет 62% теории. Вещество представляет собой бесцветные, горьковатые на вкус кристаллы с т. пл. 169—170°. Ди(γ-хлоркротил)барбитуровая к-та очень легко растворяется в эфире и ацетоне, а также в водных растворах щелочей, образуя при этом щелочную соль. Довольно хорошо растворяется в спирте, особенно в горячем. В воде вещество нерастворимо.

Определение хлора по Кариусу:

0,0952 г вещ. 0,0906 г AgCl 23,54% Cl

0,1186 " " 0,1118 г AgCl 23,32% Cl

для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ вычислен процент Cl 23,24

Щелочное расщепление. Раствор 6 г ди(γ-хлоркротил)барбитуровой к-ты в 40 мл. 10%-ного раствора едкого натра кипятится с обратным холодильником в течение 2 часов. При этом наблюдалось обильное выделение аммиака (образование тумана с соляной к-той). При прибавлении к охлажденному раствору 9 мл. соляной к-ты уд. веса 1,165 выдилось масло, при стоянии закристаллизовавшееся. После двукратной кристаллизации из воды получено 2,5 г чистого вещества, т. е. 45,4% теоретического выхода. Вещество кристаллизуется из воды в виде легких пластинчатых кристаллов, напоминающих по внешнему виду кристаллы бензойной кислоты и плавящихся при 129—130°. Оно очень легко растворимо в спирте и эфире, очень плохо в бензине. Довольно хорошо растворяется в горячей воде и очень мало в холодной.

Определение хлора по Степанову

0,3000 г вещ. 0,3014 г AgCl 24,35% Cl

0,3600 " " 0,3620 " AgCl 24,86% Cl

для $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ вычислен процент Cl 25,23.

Эта же к-та получена нами и при омылении ди(γ-хлоркротил)-малонового эфира. Смесь 20 г ди(γ-хлоркротил)малонового эфира, 9 г едкого кали и 100 мл. спирта кипятилась на водяной бане в течение 2 часов, после чего в колбу влита вода и большая часть спирта отогнана из смеси. При прибавлении к охлажденному раствору 12 г концентрированной серной к-ты выдилось тяжелое масло, быстро закристаллизовавшееся. Кристаллический продукт был растворен в эфире, эфирный раствор промыт водой и высушен безводным сернокислым натрием. Оставшийся после отгонки эфира кристаллический осадок, для его освобождения от пропитывавшего масла, был промыт бензином, а затем перекристаллизован из воды. Получено 11,3 г (68% теории) двуосновной к-ты с т. пл. 130—131°.

Смешанная проба с продуктом щелочного расщепления ди(γ-хлоркротил)барбитуровой к-ты также плавилась при 130—131°.

Ди(γ-хлоркротил)уксусная к-та. 7,9 г Ди(γ-хлоркротил)малоновой к-ты помещено в небольшую колбу Кляйзена, укрепленную боковой трубкой вверх. При нагревании колбы на бане из сплава Вуда при 180—190° началось быстрое разложение дикислоты с выделением CO_2 , закончившееся в течение 5—10 мин. Оставшаяся в колбе жидкость была затем перегнана в вакууме. При 153—155° /6 мм перегналось 5,81 г жидкости (87,2% теории). При стоянии жидкость закристаллизовалась (мелкие иглы). Т. пл. кристаллов 37—38°. Вещество летуче с водяным паром, нерастворимо в воде, легко раскисляет нейтральный раствор перманганата калия. Оно долго остается в переохлажденном состоянии, благодаря чему оказалось возможным установить некоторые его свойства.

Т. кип. 153—155° /6 мм 169—170° / 11—12 мм.

178—190° /19 мм

d_4^{19} 1,1829 n_D^{19} 1,4992 M_{R_D} найдено 58,84

для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ \bar{z} вычислено M_{R_D} 58,71

Определение хлора по Кариусу:

0,1780 г вещ. 0,2148 г AgCl 29,79% Cl

0,1276 „ 0,1546 „ 29,93 „

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ вычислен процент Cl 29,95

ВЫВОДЫ

2,4-дихлорбутен-2 использован для синтеза ди(γ-хлоркротил)барбитуровой кислоты. Наряду с ней получены и описаны ди(γ-хлоркротил)уксусная и малоновая к-ты, а также диэтиловый эфир последней. Ди(γ-хлоркротил)барбитуровая кислота сильно токсична и снотворными свойствами не обладает.

Химический Институт АН Арм. ССР

Лаборатория акад. В. И. Исагулянца

ЛИТЕРАТУРА

1. С. 1932 II 3742.
2. Герм. патент 481 733, 482841, 485832, С. 1932 II 3742.
3. С. 1927 I 2951, 1930 II 1447, 1932 II 3742.
4. С. 1926 II 829, Ам. патент 1584156.
5. Тищенко, ЖОХ, 7, 658, 1937 г.

Գ. Տ. Թադևոսյան եւ Մ. Գ. Թութերյան

ԴԻ(-Գ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱԹՔԼԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հիանալիկ հատկություններ ունեցող բարբիտուրատների բազադրության և կառուցվածքի համեմատությունը ցույց է տալիս, որ այդ հատկությունների ուժեղացմանը նպաստում է էթիլենային կրկնակի կապի և հա-

լողնային ատոմի ներկայութիւնն այդ նյութերի կողքի շղթայում: Այս հանգամանքը հիմք էր տալիս ենթադրելու, որ հիպնոտիկ հատկութիւնը կունենան բարբիտուրաթթվի և այն ածանցյալները, որոնց օղակի հինգ-երորդ ատոմի հետ կապված ռադիկալներից մեկը կամ երկուսը հանդիսանում են γ-քլորկրոտիլ ռադիկալներ:

Դի(γ-քլորկրոտիլ)մալոնաէսթերի կոնդենսացմամբ միզանյութի հետ ստացված է դի(γ-քլորկրոտիլ)բարբիտուրաթթուն տեսական ելքի 70—80 տոկոսով: Դի(γ-քլորկրոտիլ)մալոնաէսթերի ստացման համար ելանյութ հանդիսացավ 2,4-դիքլորբուտեն-2-ը: Բացի այդ երկու նյութերից ստացված են և նկարագրված դի(γ-քլորկրոտիլ)մալոնա- և քացախաթթուները:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնը պարզեց, սակայն, որ դի(γ-քլորկրոտիլ)-բարբիտուրաթթուն թունավոր է և հիպնոտիկ հատկութիւններից զուրկ:

G. T. Tatevossian and M. G. Tuterian

Di(γ-chlorocrotyle) barbituric acid.

Summary

A comparative study of the composition and the structure of different barbiturates having hypnotic properties shows that the strengthening of this property is promoted by the presence of a double ethylenic bound and of an halide atom in the lateral chain of these compounds.

These conditions justify assuming that hypnotic properties may as well possess such barbituric acid derivatives one or both radicals of which coupled with the carbon atom of the ring appear to be γ-chlorocrotyles.

By condensation of di(γ-chlorocrotyle) malonic ether with urea di(γ-chlorocrotyle) barbituric acid was obtained with a yield of 79—80% of the calculated quantity. The physiological properties of the substance are not yet investigated. As initial material for the synthesis of di(γ-chlorocrotyle) malonic ether 2,4-dichlorobutene-2 was used.

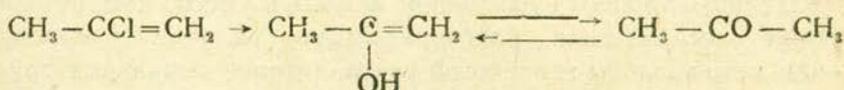
Besides the above mentioned two substances were as well obtained and described di(γ-chlorocrotyle) acetic and malonic acids.

Handwritten note at the bottom of the page, possibly a library or archival stamp.

Г. Т. Татевосян, М. И. Меликян и М. Г. Тутерян

Кислотное омыление δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты

Непредельные органические галоидопроизводные с атомом галоида, находящимся при углероде, связанном двойной связью, согласно отдельным литературным указаниям, при действии минеральных кислот подвергаются омылению с образованием соответствующих карбонильных производных. Так, например, 2-хлорпропен, $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$ омыляется концентрированной серной кислотой, образуя ацетон.¹ Согласно обычным представлениям, образованию карбонильного соединения в подобных реакциях предшествует промежуточное образование энзола



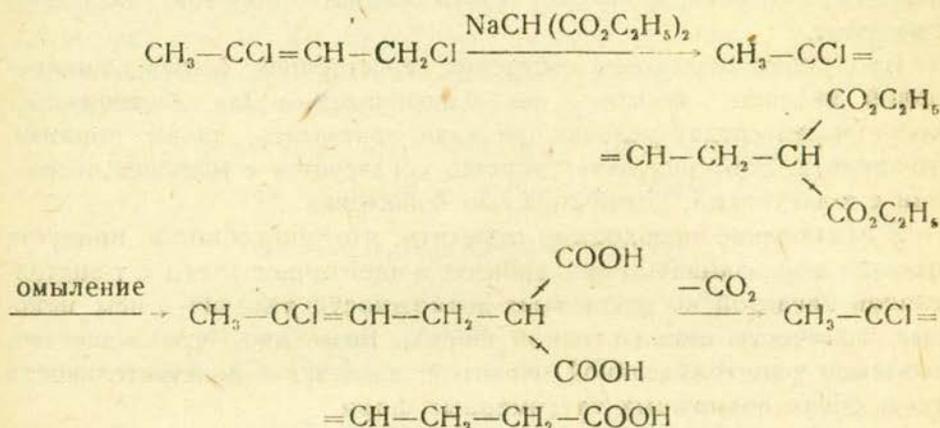
Между обеими формами продукта омыления имеет место равновесие, в указанном частном случае сдвинутое практически полностью в сторону кето-формы.

Продуктами омыления аналогично построенных галоидсодержащих непредельных карбоновых кислот должны явиться соответствующие кето-кислоты. Однако, при омылении непредельных γ - и δ -галоидокислот следует ожидать также превращения промежуточной энольной формы в соответствующий γ - или δ -оксилактон (или, при отщеплении молекулы воды, в непредельный лактон). До настоящего времени кислотное омыление галоидосодержащих непредельных кислот не исследовалось. Исследованию реакции омыления одной из простейших кислот этого класса— δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты и посвящена настоящая статья.

Согласно вышесказанному, при омылении этой кислоты следует ожидать образования следующих продуктов:

В связи с меньшей скоростью образования и меньшей устойчивостью δ -лактонов в сравнении с γ -лактонами, δ -положение атома хлора в исследуемой кислоте дает основание ожидать, что продуктом ее кислотного омыления явится кето-производное, г. е. γ -ацетилмасляная кислота. Вероятность этого предположения подтверждается также и тем обстоятельством, что в молекуле γ -ацетилмасляной кислоты отсутствуют этиленовая связь и замещающие алкильные группы.

Исходным веществом для приготовления δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты послужил 2,4-дихлорбутен-2. Названная кислота была синтезирована из него следующим путем:

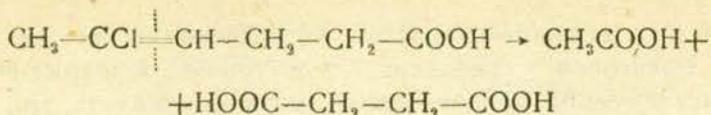


Специально поставленный опыт показал, что внутримолекулярной конденсации натриевого производного γ -хлоркротилмалонового эфира за счет атома хлора при двойной связи, конденсации, которая привела бы к маловероятному образованию циклобутенового производного, не имеет места; после трехдневного кипячения спиртового раствора смеси γ -хлоркротилмалонового эфира и алкоголята натрия (1:1) образовалось весьма незначительное количество твердого осадка, а константы выделенного обратно исходного эфира остались практически неизменными.

γ -хлоркротилмалоновый эфир, подобно прочим однозамещенным малоновым эфирам, легко и быстро гидролизуетея при кратковременном кипячении с концентрированной водной щелочью. Омыления атома хлора или отщепления хлористого водорода и тут, практически, не происходит.

Выделение γ -хлоркротилмалоновой кислоты затруднялось вследствие легкой ее растворимости в воде, что, естественно, сказалось на выходе (50,6% теоретического количества). Декарбоксилированием последней получена δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота с выходом, близким к количественному (94,96% теории).

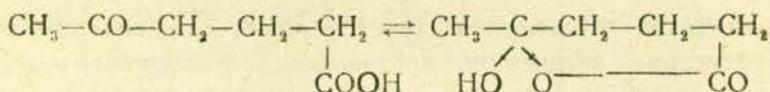
Строение полученной таким образом кислоты, вытекающее из способа ее приготовления, подтверждено также окислением азотной кислотой. Продуктом окисления оказалась, как и следовало ожидать, янтарная кислота



Омыление δ -хлор- γ,δ -гексеновой кислоты проводилось на холоду с помощью концентрированной серной кислоты. Продуктом омыления оказалась γ -ацетилмасляная кислота, идентифицированная в виде кристаллического моногидрата, а также в виде гидрата ее семикарбазона. Простота метода и неплохой выход (60,2% теоретического количества) γ -ацетилмасляной кислоты дают основание думать, что эта реакция может стать общим способом получения кето-кислот.

Продуктом кислотного омыления простейшей δ -хлор- γ,δ -непредельной кислоты, несмотря на благоприятные для лактонизации (сильно-кислая среда) условия реакции, оказалась, таким образом, кето-кислота. Этот результат хорошо согласуется с меньшей, в сравнении с γ -лактонами, устойчивостью δ -лактонов.

В заключение необходимо отметить, что способность продукта омыления образовывать семикарбазон и идентичность его с γ -ацетилмасляной кислотой не исключают возможности наличия в нем некоторых количеств оксилактонной формы. Возможно, что вещество, называемое γ -ацетилмасляной кислотой, является в действительности смесью обеих возможных таутомерных форм



Решить этот вопрос только на основании химических свойств вещества невозможно. Химические методы установления строения веществ, склонных к таутомерным превращениям, плодотворны, как известно, только в тех случаях, когда переход одного из таутомеров в другой происходит сравнительно медленно. Решающими в большинстве случаев являются физикохимические методы (электропроводность, спектр поглощения).

На основании изложенных выше соображений можно, однако, утверждать, что в данном случае, даже при наличии таутомерной смеси, кето-форма должна быть безусловно в значительной степени преобладающей.

Описание опытов

γ -Хлоркротилмалоновый эфир

К натрмалоновому эфиру, приготовленному из 8,5 г металлического натрия, 96 г абсолютного спирта и 59,5 г малонового эфира, при постоянном перемешивании и охлаждении водой, через обратный холодильник прилито по каплям 47,5 г 2,4-дихлорбутена-2.

После того как прибавление дихлорбутена закончилось, реакционная смесь кипятилась в течение трех часов, а затем была оставлена на ночь. На следующий день спирт был отогнан, а к остатку в колбе прилита, подкисленная серной кислотой, вода в количестве, достаточном для растворения образовавшегося хлористого натрия. Маслянистый слой продукта реакции с помощью сим-дихлорэтана отделен от водного слоя, последний еще раз обработан дихлорэтаном, дихлорэтановый раствор промыт водой и высушен прокаленным сернокислым натрием.

После отгонки растворителя остаток был дважды перегнан в вакууме. Получено всего 38,69 г (41,87% теоретического количества) кипящего при 121,5—122,5°/5 мм чистого вещества. γ -Хлоркротилмалоновый эфир представляет собой нерастворимое в воде, бесцветное масло со следующими свойствами:

$$d_4^{16} 1,1059, n_D^{16} 1,4536, MR_D \text{ найдено } 60,82 \\ \text{для } C_{11}H_{17}O_4Cl \text{ вычислено } MR_D 60,71$$

Определение хлора по Карнусу:

0,1681 г вещ.	0,0982 г AgCl	14,46% Cl
0,1647 " "	0,0957 " "	14,38 "
для $C_{11}H_{17}O_4Cl$ вычислен процент Cl 14,29		

γ -Хлоркротилмалоновая кислота

К раствору 50 г едкого кали в 40 мл воды прилито через обратный холодильник 44,57 г γ -хлоркротилмалонового эфира. При постоянном перемешивании смесь осторожно подогревалась до наступления бурного вскипания, а затем подогревание было временно прекращено и вновь продолжено после того как саморазогревание смеси прекратилось. Слабое кипячение продолжалось в течение 15 минут до полного смешения слоев и исчезновения появившейся в начале реакции красной окраски.

По окончании реакции к содержимому колбы при охлаждении водой постепенно прибавлена соляная кислота, в избытке из расчета на взятое количество едкого кали. Кислый раствор с образовавшимся в нем твердым осадком был пять раз обработан небольшим количеством эфира, эфирная вытяжка продукта омыления дважды промыта водой и оставлена сушиться над безводным сернокислым натрием.

Оставшееся после отгонки эфира вязкое масло при стоянии закристаллизовалось почти полностью. Отжатые от незакристаллизовавшегося масла, промытые бензолом и перекристаллизованные из того же растворителя бесцветные кристаллы плавилась при 94—96°. Всего получено 17,44 г вещества, что составляет 50,6% теоретического выхода.

γ -Хлоркротилмалоновая кислота легко растворима в воде, эфире

и горячем бензоле. В холодном бензоле вещество растворяется плохо.

Определение хлора по Карнусу:

0,1393 г вещ.	0,1057 г AgCl	18,77% Cl
0,024 " "	0,0780 " "	18,84 " "
для $C_7H_9O_4Cl$	вычислен процент Cl	18,44

δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота

22,15 г γ -хлоркротилмалоновой кислоты помещены в небольшую колбу Кляйзена, укрепленную боковой трубкой вверх. При подогревании колбы на голем огне кислота сначала расплавилась, а затем стала быстро разлагаться с выделением углекислоты. После того как разложение закончилось, продукт был перегнан в вакууме. Почти вся жидкость перегналась при 128—128,5°/16 мм. Получено 16,22 г (94,96% теории) вещества. δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота—нерастворимая в воде, бесцветная жидкость со слабым запахом жирной кислоты и со следующими константами:

$$d_4^{20} 1,1434 \quad n_D^{20} 1,4738 \quad MR_D \text{ найдено } 36,48$$

для $C_6H_9O_2Cl$ вычислено MR_D 35,84

Определение хлора по Карнусу:

0,1514 г вещ.	0,1436 г AgCl	23,46% Cl
для $C_6H_9O_2Cl$	вычислен процент Cl	23,90

Окисление. К 25 мл кипящей азотной кислоты уд. веса 1,16 через обратный холодильник по каплям прилито 2 г δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты. После прибавления последней смесь кипятилась еще в течение получаса до полного исчезновения маслянистых капель. Затем жидкость была упарена на водяной бане до очень малого объема. При охлаждении остатка выделилось кристаллическое вещество. Отделенные от жидкости и просушенные на фильтровальной бумаге, бесцветные кристаллы плавилась при 181—182° (янтарная кислота).

Омыление δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты

К 8 г δ -хлор- γ , δ -гексеновой кислоты при охлаждении водой постепенно прибавлено 7,5 мл концентрированной серной кислоты. Прибавление последней сопровождалось вспениванием и обильным выделением хлористого водорода. После прибавления всей кислоты смесь, время от времени перемешиваемая, оставлена на сутки. Через сутки к загустевшей янтарно-желтой жидкости, при охлаждении водой, прибавлено 8,5 мл воды и, для частичной нейтрализации серной кислоты—7,5 г сухого поташа. Жидкость с твердым осадком пять раз обработана малыми порциями эфира, эфирный раствор про-

дукта реакции промыт небольшим количеством воды и высушен серноокислым натрием.

Довольно вязкое масло, оставшееся после отгонки эфира при стоянии на воздухе в течение двух дней закристаллизовалось. Отжатые и высушенные на фильтровальной бумаге бесцветные кристаллы плавилась при $37-38^{\circ}$ (гидрат γ -ацетилмасляной кислоты). Всего получено 4,8 г вещества, что составляет 60,2% теоретического количества.

Небольшое количество вещества смешано с раствором солянокислого семикарбазида и уксуснокислого натрия. При этом выпал обильный осадок семикарбазона, который после кристаллизации из воды имел т. пл. $168-169^{\circ}$ (моногидрат семикарбазона γ -ацетилмасляной кислоты). Смешанная проба с заведомым гидратом семикарбазона γ -ацетилмасляной кислоты с т. пл. $168-169^{\circ}$ плавилась при той же температуре.

В ы в о д ы

1. Показано, что при действии концентрированной серной кислоты δ -хлор- γ , δ -гексеновая кислота легко подвергается омылению. Продукт омыления оказался идентичным с γ -ацетилмасляной кислотой.

2. Таким образом, несмотря на благоприятные для лактонизации условия реакции, образующаяся при омылении исследованной кислоты, γ -ацетилмасляная кислота не подвергается лактонизации. Тем самым подтверждается, что в противоположность некоторым γ -альдегидо- и кето-кислотам, δ -кето-кислоты не склонны изомеризоваться в соответствующие δ -оксилактоны.

3. Впервые получены и описаны δ -хлор- γ , δ -гексеновая и γ -хлор-кротилмалоновая кислоты, а также диэтиловый эфир последней.

Химический Институт АН Арм. ССР
Лаборатория академика В. И. Исагулянца

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Oppenheim A. Spl.* 6 357.
2. *Bredt A.* 236 225 1886 г.; *A.* 256 314 1890 г.; *Perkin Soc.* 61 811, 838 1892 г.
3. *M. Gex Arch. Phys. Biol. ch. Corps. organ* 10 250; C 1933 II 2256.
4. *Antwers und Wissebach B.* 56 741 1923 г.
5. *W. H. Perkin jun. and Sprankling Soc.* 75 13, 18 1899 г.; *Blaise et Courtot C. r.* 141 41 1905 г., *Blaise C. r.* 153 72 1911 г.

Գ. Տ. Թադևոսյան, Մ. Հ. Մելիքյան եւ Մ. Գ. Թուրքոյան

δ -FLOR- γ , δ -ZEFUSENAPPELH PEPHUSIN SAMPNEBNOTSC

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գրական ավյալների համաձայն էթիլենային կապի մոտ հալոգենատով պարունակող չհագեցած օրգանական միացությունները անօրգանական թթուների ազդեցության տակ ենթարկվում են սալինեցման, առաջաց-

ներով կարրոնիլային միացութիւններ: Նման կառուցվածք ունեցող չհագեցած հալոգեն-կարրոնաթթուների սապոնեցման պրոդուկտներ պետք է հանդիսանան համապատասխան ալդեհիդո- և կետո-թթուները: Այն դեպքում, երբ հալոգեն ատոմը գտնվում է կարրոքսիլ խմբի նկատմամբ γ - կամ δ - դրութիւն մեջ, պետք է սպասել ինչպես ալդեհիդո- կամ կետո-թթվի, այնպես էլ վերջիններիս իզոմեր ոքսիլակտոնի առաջացմանը:

δ -Քլոր- γ , δ -հեքսենաթթվի սապոնեցումից, կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի միջոցով, ստացված է γ -ացետիլկարազաթթու: Այսպիսով, չնայած լակտոնիդացիայի համար բարենպաստ պայմանների (թթու միջավայր), ռեակցիայի պրոդուկտ հանդիսացավ կետո-թթուն: Դրանով իսկ հաստատվում է, որ δ -կեպո-թթուները, հակառակ γ -կետո-թթուների հակում չունեն իզոմերիզացվելու համապատասխան օքսիլակտոնների: Այս արդյունքով հաստատվում է նաև այն հայտնի հանգամանքը, որ δ -լակտոնների գոյացման արագութիւնը և կայունութիւնը ավելի փոքր է, քան թե γ -լակտոններինը:

Եղանակի պարզութիւնը և γ -ացետիլկարազաթթվի բավարարելը հիմք են տալիս կարծելու, որ էթիլենային կապի մոտ հալոգեն պարունակող չհագեցած թթուների թթվային սապոնեցումը կարող է դառնալ կետո-թթուների ստացման ընդհանուր եղանակ:

G. T. Tatevosjan, M. I. Melikian and M. G. Tuterian

The acid saponification of δ -chloro- γ , δ -hexenoic acid

Summary

According to statements published by special literature unsaturated organic compounds containing an haloid atom at an ethylenic bond under the action of mineral acids are subjected to saponification with the formation of carbonylic compounds. The saponification products of unsaturated haloid-carbonic acids of an analogous structure must be corresponding aldehydic and ketonic-acids. In cases when the haloid atom is in the γ -or- δ -position relative to the carboxylic group we have to expect together with aldehydic and ketonic acids also the formation of isomeric oxylactones. For the series of γ -aldehydic and ketonic acids has been stated the presence of tautomeric relations between the carbonylic form and the corresponding oxylactone, the quantity of the latter in the mixture being in some cases predominant.

At the saponification of δ -chloro- γ , δ -hexenoic acid by means of concentrated sulphuric acid has been obtained γ -acetyl butyric acid. Thus in spite of conditions being favorable for lactonisation (acid medium) the reaction product is ketonic acid. This confirms the fact that δ -ketonic acid contrary to γ -ketonic acids are not inclined to isomerisation into the corresponding oxylactones. This result agrees well to the in comparison with γ -lactones minor stability and rate of δ -lactones formation.

The simplicity of this method and satisfactory yield of γ -acetyl-butyric acid are reasons to assume acid saponification of unsaturated acids with an haloid atom at an ethylenic bond can become a general method for obtaining ketonic acids.

ХИМИЯ

Г. М. Икрян

Отщепление галогидоводорода от полигаллоидных производных углеводородов при помощи жидкого аммиака

Сообщение II

Отщепление галогидоводорода от смешанных полигаллоидозамещенных этанов

В первом сообщении¹ была показана возможность отщепления одной молекулы галогидоводорода жидким аммиаком от соединений следующего строения: $\text{СНХ}_2\text{—СНХ}_2$ и $\text{СНХ}_2\text{—СХ}_3$ (где Х—хлор или бром). При этом было установлено, что вследствие реакции жидкого аммиака с вышеуказанными полигаллоидозамещенными алкилами получаются полигаллоидозамещенные этены следующего строения: $\text{СНХ}=\text{СХ}_2$ и $\text{СХ}_2=\text{СХ}_2$; так были получены: трихлорэтен из 1,1,2,2-тетрахлорэтана, тетрахлорэтен из пентахлорэтана и трибромэтен из 1,1,2,2-тетрабромэтана с выходами близкими к количественным.

С целью распространить разработанный метод на другие полигаллоидные производные углеводородов, нами были подвергнуты действию жидкого аммиака смешанные полигаллоидозамещенные углеводороды.

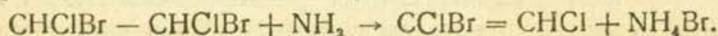
В данном сообщении излагаются результаты опытов со смешанными хлор-бром-производными этана следующего строения: СНХУ—СНХУ , $\text{СХ}_2\text{У—СНХУ}$ и $\text{СХУ}_2\text{—СНХУ}$ (где Х—хлор и У—бром).

Были взяты 1,2-дихлор-1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтан и 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтан.

Опыты, проведенные с этими соединениями, показали, что жидкий аммиак очень легко и гладко отщепляет от вышеуказанных соединений только одну молекулу бромистого водорода, в результате чего получают смешанные полигаллоидозамещенные этены и бромистый аммоний, с выходами близкими к количественным.

Были получены соответственно: 1,2-дихлор-1-бромэтен, трихлор-бромэтен и 1,2-дихлор-1,2-дибромэтен.

Таким образом во всех случаях протекает реакция следующего типа:



Все опыты по отщеплению бромистого водорода проводились по разработанному нами методу, описанному в I сообщении: Реакция велась в пределах температуры кипения аммиака.

Определены и приведены некоторые константы как полученных, так и исходных веществ.

Экспериментальная часть

Отщепление бромистого водорода от 1,2-дихлор-1,2-дибромэтана

Исходный 1,2-дихлор-1,2-дибромэтан был приготовлен бромированием 1,2-дихлорэтена при дневном освещении и охарактеризован следующими константами:

Т. кип. 187° при 678 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5669, d_4^{20} 2,3115

Найдено: M_{RD} 36,278

$C_2H_2Cl_2Br_2$. Вычислено: M_{RD} 36,700

25 г 1,2-дихлор-1,2-дибромэтана, охлаждались в реакторе, находящемся в сосуде Дьюара, смесью твердой углекислоты и спирта до -40° . Реактор представлял из себя длиннорлую колбу с боковым тубусом у горла. В горло колбы вставлялся тройник с термометром, для измерения температуры жидкости внутри реактора. Проходящее через горло реактора колено тройника кончалось на расстоянии 3—4 см от поверхности жидкости. Из балона через тройник впускался газообразный аммиак, который сжижался, образуя слой над дихлордибромэтаном. Обе жидкости вводятся в реакцию взбалтыванием, производимым время от времени в продолжение всего опыта.

Для предотвращения испарения аммиака, при вытаскивании реактора из сосуда Дьюара при взбалтывании, в систему включен с помощью тройника и газоотводной трубки, идущей из баллона в реактор, ртутный затвор с барометрической трубкой.

Для удаления воздуха в начале опыта и аммиака по окончании реакции служит контрольный гидравлический счетчик, соединенный резиновой трубкой с горловиной тубуса реактора. В течение опыта, при помощи зажима, выход газа в гидравлический счетчик закрыт.

Жидкий аммиак, для реакции, берется в избытке равном по объему дихлордибромэтану. После 1,5—2 часов взбалтывания (температура внутри реактора с -40° поднимается до -30° при избыточном давлении, колеблющемся от 300—400 мм рт. ст.) реактор снимается из охлаждающей смеси, зажим в пути гидравлического счетчика открывается, и аммиак постепенно (в течение 2—3 часов) испаряется. По мере испарения аммиака в слоях жидкости появляется муть, и к концу опыта, когда весь аммиак удален, в колбе остается кашецеобразная масса, состоящая из кристаллического бромистого аммония, пропитанного бесцветной жидкостью.

Органическая часть выделяется растворением NH_4Br в воде и разделением водного слоя от маслянистого. Последний сушится без.

водным хлористым кальцием и подвергается затем перегонке в колбе с дефлегматором.

Вся масса перегоняется при $109-111^{\circ}\text{C}$ при 675 мм рт. ст. (перегонка велась досуха). В колбе оставалось несколько капель жидкости, кипящей выше 111°C .

Вторичной перегонкой выделен чистый 1,2-дихлор-1-бромэтен в количестве $15,84\text{ г}$, характеризующийся следующими константами:

Т. кип. $109-110^{\circ}$ при 675 мм рт. ст. , n_D^{20} 1,5195, d_4^{20} 1,8881

Найдено: MR_D 28,289

C_2HCl_2Br . Вычислено: MR_D 28,468.

Выход чистого 1,2-дихлор-1-бромэтена составляет $95,5\%$ от теории.

Испарением водного слоя и сушкой до постоянного веса получается бромистый аммоний $9,4\text{ г}$, соответствующий почти количественному выходу 1,2-дихлор-1-бромэтена.

Некоторое количество 1,2-дихлор-1-бромэтена бромировалось бромной водой при дневном освещении и комнатной температуре. После удаления избытка брома гипосульфитом, промывки водой и сушки над безв. хлористым кальцием полученный продукт подвергался фракционировке перегонкой в вакууме. Выделен продукт присоединения 2 атомов брома к $CCl_2Br-CHCl$, т. е. 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтан, охарактеризованный следующими константами:

Т. кип. 101° при 13 мм рт. ст. , n_D^{20} 1,6059, d_4^{20} 2,6233.

Найдено: MR_D 44,143

$C_2HCl_2Br_3$. Вычислено: MR_D 44,465

Отщепление бромистого водорода от 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтана

1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтан приготавливался бромированием трихлорэтена при комнатной температуре и на свету. Чистый продукт характеризовался следующими константами:

Т. кип. $84-86^{\circ}$ при 13 мм рт. ст. , n_D^{20} 1,5704, d_4^{20} 2,3211

Найдено: MR_D 41,185

$C_2HCl_2Br_2$. Вычислено: MR_D 41,567

25 гр 1,1,2-трихлор-1,2-дибромэтана подвергались действию жидкого аммиака в условиях, описанных в предыдущем опыте.

При конденсации аммиака наблюдалась бурная реакция (обильное выделение NH_4Br и повышение температуры внутри реактора).

$CCl_2Br-CHClBr$ при условиях реакции (-40 до -30°) замерзает (температура замерзания по литературным данным $-8,9^{\circ}\text{C}$), и это частично мешает перемешиванию реакционной смеси.

После 1,5-часового взбалтывания и удаления излишка аммиака (в течение 1 часа) содержимое колбы представляло белый кристаллический NH_4Br , пропитанный жидкостью.

После растворения NH_4Br в воде и отделения органического маслянистого слоя последний сушился над CaCl_2 и подвергался перегонке с дефлегматором. После двухкратной перегонки выделена фракция, кипящая при $141-142,5^\circ \text{C}$ при 679 мм рт. ст. в количестве $15,51 \text{ г.}$ В колбе оставалось около $0,5-0,6 \text{ г}$ вышекипящей (чем $142,5^\circ$) жидкости.

Константы полученного трихлорбромэтена следующие:

Т. кип. $141-142, 5^\circ \text{C}$ при 679 мм рт. ст. , $n_D^{20} 1,5434$, $d_4^{20} 2,0194$.

Найдено: $\text{MR}_D 32,844$

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br} \left[\text{C} \right]^-$. Вычислено: $\text{MR}_D 33,335$:

Выход трихлорбромэтена составляет $86,4\%$ от теории.

Испарением водного слоя и сушкой до постоянного веса получено $8,75 \text{ г}$ NH_4Br , что соответствует $94,06\%$ выхода продукта реакции.

Отщепление бромистого водорода от 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтана

30 г 1,2-дихлор-1,1,2-трибромэтана (константы которого см. на стр. 47) в присутствии 20 см^3 абсолютно этилового эфира подвергались действию жидкого аммиака, в условиях вышеприведенных опытов.

Выделенный после двухкратной перегонки в количестве $20,46 \text{ г}$ продукт реакции кипит при $165-166^\circ$ при 675 мм рт. ст. В перегонной колбе оставалось около 1 г остатка, кипящего выше 166° . Полученный 1,2-дихлор-1,2-дибромэтен характеризуется следующими константами:

Т. кип. $165-166^\circ$ при 675 мм рт. ст. , $n_D^{20} 1,5762$, $d_4^{20} 2,3651$

Найдено: $\text{MR}_D 35,652$

$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2 \left[\text{C} \right]^-$. Вычислено: $\text{MR}_D 36,233$

Выход чистого 1,2-дихлор-1,2-дибромэтена составляет $89,4\%$ от теории. Бромистый аммоний получен в количестве $8,75 \text{ г}$, что соответствует количественному выходу $\text{CClBr} = \text{CClBr}$.

Выводы

1. Метод отщепления галоидоводорода, при помощи жидкого аммиака, вполне приемлем для смешанных полигалоидозамещенных этанов. Последние гладко и быстро реагируют с жидким аммиаком при температуре его кипения. Смешанные полигалоидные этены получают с близкими к количественным выходами.

2. От смешанных хлор-бромполигалогидозамещенных этанов жидкий аммиак, во всех случаях, отщепляет только одну молекулу бромистого водорода.

3. Смешанные полигалогидные этены, благодаря отсутствию побочных реакций, получаются в чистом, свободном от примесей виде.

Химический Институт
АН Арм. ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мкрян Г. М.—Сборник трудов Химического Института Арм.ФАН № 2, стр. 36, 1940 г.

(Химический реферативный журнал IV, 5, стр. 36, 1941 г.).

Գ. Մ. Մկրյան

ՀԱԼՈՒԴՋՐԱԾՆԻ ՊՈԿՈՒՄԸ ԱԾԻԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՀԱԼՈՒԴ ԱՐՏԱԾՅԱԼՆԵՐԻՑ ՇԵՂՈՒԿ ԱՄԻԱԿԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Հեղուկ ամիակի միջոցով հալոիդջրածնի պոկման եղանակը միանգամայն կիրառելի է խառը պոլիհալոիդ էթանների նկատմամբ: Վերջինները աբազ և սահուն ռեակցվում են հեղուկ ամիակի հետ նրա եռման ջերմաստիճանի սահմաններում: Սառը պոլիհալոիդ էթենները ստացվում են քանակականին մոտ ելքերով:

2. Սառը քլոր-բրոմ պոլիհալոիդ էթաններից հեղուկ ամիակը բոլոր դեպքերում պոկում է հալոիդջրածնի միայն մեկ մոլեկուլ:

3. Շնորհիվ կողմնակի ռեակցիաների բացակայութան խառը պոլիհալոիդ էթենները ստացվում են խառնուրդներից ազատ՝ մաքուր վիճակում:

G. M. Mkrian

Splitting off haloidhydrogen from polyhaloid derivates of hydrocarbons by means of liquid ammonia

Information II

Splitting off haloidhydrogen from mixed polyhaloid substituted ethanes

Summary

In the first information has been shown the possibility of splitting off one molecule of haloid hydrogen by liquid ammonia from polyhaloid substituted ethanes; as a result polyhaloid substituted ethenes were obtained.

In the present information are shown the effect of liquid ammonia on mixed chlorine-bromine-derivates of ethane as follows:

1. The method of splitting off haloid hydrogen by means of liquid

ammonia is quite suitable for mixed polyhaloid substituted ethanes. The last react quickly and smoothly with liquid ammonia at boiling temperature. Mixed polyhaloid ethenes are obtained with yields nearly to their quantity yields.

2. From mixed chlorine-bromine-polyhaloid-substituted ethanes liquid ammonia splits off in all cases only one molecule of bromic hydrogen.

3. Mixed polyhaloid ethenes are obtained due to the absence of secondary reactions in a clean and free of admixtures state.

М. В. Дарбинян и М. О. Меликян

О получении сероуглерода из серы и ацетилена

Из известных способов получения сероуглерода (1) наиболее широко распространен метод получения его из серы и угля, при температуре 900—1200°.

Кроме него, наряду с другими методами, в литературе имеется также метод получения сероуглерода из ацетилена и серы.

При организации мощного сероуглеродного производства большое преимущество имеет метод получения его из серы и угля. Но этот метод, как известно, очень громоздкий, требует сложного оборудования и в производстве малого масштаба не будет рентабельным. Из всех других методов, нам кажется, в условиях Армянской ССР более интересным является способ получения сероуглерода из ацетилена и серы, так как в Армении имеется дешевый карбид кальция.

Этот способ не новый. Давно известно, что при действии ацетилена на пары серы образуются сероуглерод и ряд других побочных продуктов. Ацетилен действует в качестве углеродистого материала. Преимущество этого метода состоит в том, что реакция происходит при сравнительно низких температурах (от 300—600°), что весьма важно с точки зрения аппаратурного оформления. Такую температуру легко получить. И метод особенно удобен при малом масштабе производства.

Реакцию между ацетиленом и серой изучил еще Капель (2). Чистый ацетилен он пропускал через расплавленную серу и получал тиофен. Пропусканием ацетилена через кипящую серу другими исследователями (3) были получены: сероуглерод, сероводород, уголь, а также тиофен. I. Reel и сотрудники (4) в колбе подогревали серу и пропускали ацетилен. Реакционный продукт черная маслянистая жидкость отводилась из бокового отверстия и конденсировалась в склянке с обратным холодильником. Реакция взаимодействия между ацетиленом и серой начиналась при 275°. При 325° состав конденсированной жидкости оказался следующим: 77% сероуглерода, 9% тиофена, 6% тиофтена и другие продукты, состав которых не был выяснен. При 650° конденсированная жидкость состояла из 83%

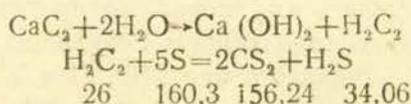
сероуглерода, 5% тиофена, 3% тиофтена и других продуктов. При этой температуре трубка, приводящая ацетилен, быстро закупоривалась. В немецком патенте (5) описано получение сероуглерода из серы или сульфидов, отщепляющих серу, и из органических соединений (главным образом углеводородов, в частности ацетилена) при температуре 380—450°. Chinbhoi и сотрудники (6) над серой, нагретой до 290—330°, пропускали ацетилен; при этом в реакционных продуктах были обнаружены: сероуглерод, следы тиофена, сероводород, тиофенол, углерод и др. Во всех вышеперечисленных работах исследователи в основном уделяли внимание теоретической стороне вопроса и химизма реакции между ацетиленом и серой, а вопросы технологического порядка ими почти не были затронуты.

Целью настоящего исследования являлось уточнение условий реакции между ацетиленом и серой, вывод коэффициентов расхода сырья и возможное аппаратное оформление для организации маленького производства. В начале опыты производились в колбах из стекла „Пирекс“, аналогично работе I. Peel и сотр. (4). Результаты наших опытов, в основном, совпадают с данными указанных исследователей.

После этих ориентировочных опытов были поставлены опыты сравнительно крупных масштабов в специально для этой цели сконструированной железной реторте. Она имела емкость 6 литров и представляла из себя круглый цилиндр со сваренными крышкой и дном. На крышке имелся ряд отверстий. Отверстие для очистки реторты, плотно закрывающееся винтовым нарезом, железная труба—для загрузки серы, отверстие с глухой трубой—для термопары, труба—для отвода конденсата и избыточных газов реакции. На стенке реторты имелось отверстие с длинной железной трубой—для подачи ацетилена вовнутрь. Для нагревания реторта была обмотана хромоникелем и хорошо изолирована. Для регулирования температуры внутри реторты последняя включалась в электрическую сеть через реостат.

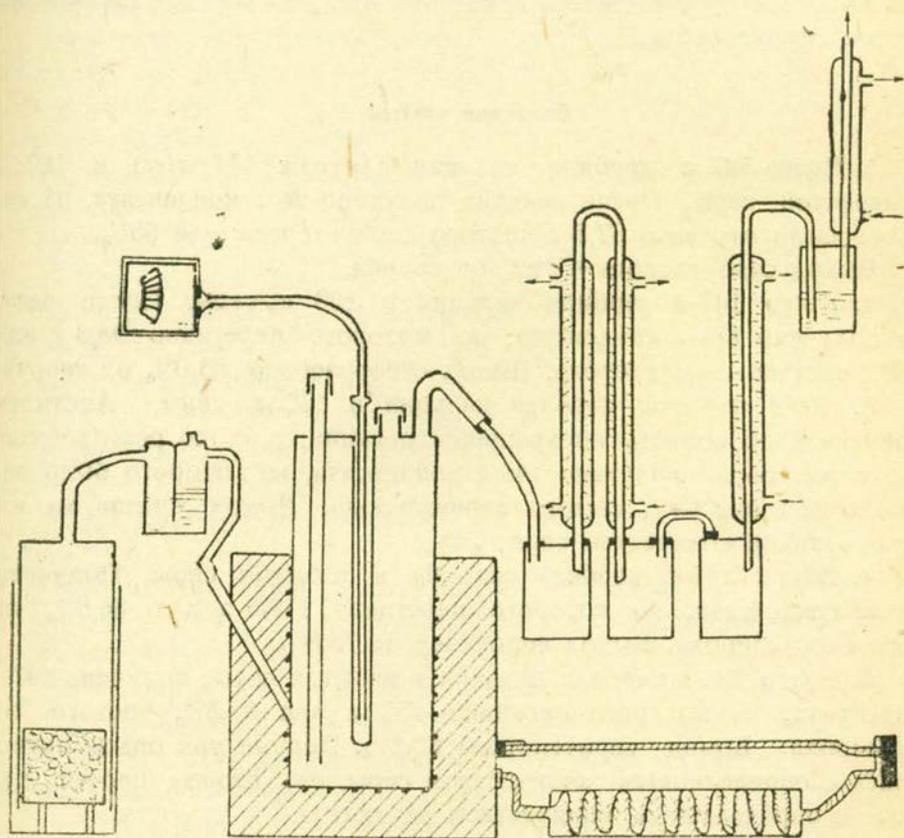
Ацетилен получался в маленьком простом газогенераторе изпод ацетиленовой горелки школьного типа и сушился пропусканием через концентрированную серную кислоту. (Сушку ацетилена можно производить также негашеной известью или карбидом кальция). Полученные продукты конденсировались в приемниках из склянок Вульфа, снабженных шаровыми холодильниками.

Для теоретических расчетов исходили из следующей схемы реакции:



Литраж имеющегося у нас карбида оказался очень низким: 177 литров ацетилена на каждый килограмм карбида.

Для проведения молярной реакции необходимо 26 г (или 22,4 литра) ацетилена, что составляет 147 г нашего карбида. Опыты получения сероуглерода из ацетилена и серы производились следующим образом: реторта включалась в сеть и одновременно в реторту через отверстие, предназначенное для подачи ацетилена, вводился



медленный ток инертного газа для вытеснения воздуха из реторты и приемников (для предотвращения взрывов). В качестве инертного газа мы брали углекислый газ из баллона. Когда температура внутри реторты достигала примерно 250° , начиналась загрузка серы. Сера загружалась в течение опыта в 3—4 приема. После загрузки серы прекращалась подача инертного газа и пускался вовнутрь реторты медленный ток ацетилена. Количество подаваемого ацетилена постепенно увеличивалось. После пуска ацетилена температура реторты регулировалась так, чтобы она колебалась в пределах $400^{\circ} \pm 10^{\circ}$. В некоторых опытах температура доводилась до 650° и выше.

Примерно через 10 минут начиналась бурная реакция между парами серы и ацетиленом. Продукт реакции в виде темной масляни-

стой жидкости конденсировался в приемниках. В первом приемнике вместе с реакционной жидкостью конденсировалось порядочное количество серы (иногда 5% и больше от количества взятой для реакции серы), выгоняемой вместе с реакционными продуктами. Во втором и особенно в третьем приемнике собирался более чистый продукт.

После опытов продукты реакции из всех приемников собирались вместе и производилась перегонка при 44—46° для получения чистого сероуглерода.

Описание опытов

1. Взято 147 г карбида кальция (литраж 177 л/кг) и 160 г технической серы. После реакции получено 96 г конденсата, из которого было отогнано 62,5 г чистого сероуглерода или 65%.

Выход сероуглерода 41,1% от теории.

2. Взято 147 г карбида кальция и 160 г серы. После реакции получено 156 г конденсата, из которого перегнано 98,3 г или 63,0% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 65,0% от теории.

3. Взят избыток карбида кальция и 132 г серы. Ацетилен пропускали до полного прекращения реакции, т. е. до реагирования всей серы. Было получено 146 г конденсата, из которого было перегнано 92 г или 63% чистого сероуглерода. Выход, считая на израсходованное количество серы, 74%.

4. Взято 147 г карбида кальция и избыток серы. Получено 139 г конденсата, из которого перегнано 119,5 г или 86,0% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 78,8%.

5. Взято 294 г карбида кальция и избыток серы; получено 297 г конденсата, из которого отогнано 255 г или 85,8% чистого сероуглерода. Выход сероуглерода 83,8%. Первые три опыта проводились с определенным количеством серы, из которых первые два также с определенным количеством ацетилена.

Третий опыт проводился с избытком ацетилена и с определенным количеством серы. Четвертый и пятый опыты проводились с избытком серы.

В этих опытах было наблюдеено следующее: в начале опытов (опыт 1, 2 и 3) когда в реакторе много серы, реакция идет нормально и конденсат собирается равномерными каплями; в конце опыта, когда в реакторе сравнительно мало серы, реакция очень затягивается и образование конденсата почти прекращается, несмотря на то, что в реакторе имеется еще достаточное количество серы. Из этого можно сделать вывод, что для протекания нормальной реакции между ацетиленом и парами серы в реакторе всегда должен быть избыток паров серы. Для доказательства этого были поставлены опыты №№ 4 и 5 с избытком серы. Как видно из результатов, выхода при избытке серы резко повышались, что касается общего расхода серы при этих опытах, то он почти тот же, с той только разницей, что в реак-

ционной реторте всегда имеется избыток паров серы, что необходимо для нормального протекания реакции. Было поставлено еще несколько опытов при высоких температурах 650—700°. Эти опыты не удалось провести до конца, так как вследствие разложения ацетилена трубка, проводящая ацетилен, очень быстро забивалась, и таким образом не удавалось завершить опыты. Несмотря на то, что при повышении температуры выход сероуглерода немного увеличивается, но наряду с этим усложняется аппаратура, расходуется большое количество тепла, затрудняется регулировка температуры, а также при высоких температурах часто закупориваются газоотводы и таким образом прекращается реакция.

Исходя из этого, нам кажется, что реакцию целесообразно вести при 400°.

Для получения 1 тонны чистого сероуглерода необходимо:

1. Карбид кальция, от 1,16—1,5 т (литраж 177 л/кг). Если взять карбид кальция среднего качества (литраж 250 л/кг), то расход его будет 1,06 т на 1 т чистого сероуглерода.

2. Серы технической 1,46 т.

При этом побочно получается:

1. Кубовые остатки (содержащие серу, тиофен, тиофтен и др.) около 0,2—0,3 т.

2. Отходящие газы, содержащие H_2S , избыток H_2C_2 , пары CS_2 и др. продукты.

Побочные продукты безусловно очень ценные как с точки зрения непосредственного использования, так и с точки зрения регенерации из них серы.

Этот вопрос нами еще не исследован.

При производстве товарного карбида после дробления и сортировки получается большое количество мелкой фракции и карбидной пыли, которые являются отбросом и не могут быть использованы для получения ацетилена в обыкновенных ацетиленовых генераторах, так как они в виде пены выплывают на поверхность воды, выделяя большое количество тепла, вследствие бурной реакции между карбидом и водой, которая очень часто бывает причиной взрывов. Чтобы сделать возможным использование карбидной мелочи и пыли, необходимо разложение вести в специально сконструированных генераторах, где имеется приспособление для тщательного перемешивания карбидной мелочи с водой. Получение сероуглерода на базе карбидной мелочи и пыли очень удешевит производство и будет вполне рентабельным.

И. Д. Шварц (7) в работе „Получение прессованного карбида кальция из карбидной пыли“ предлагает для успешной утилизации карбидной пыли ее подвергнуть брикетированию.

В качестве связывающего материала применяются каменноугольная смола и пек в количестве 12—20%. Брикетты, полученные методами горячей и холодной прессовки, тверды и транспортабельны.

При употреблении брикеты дробятся и подвергаются разложению в обыкновенных ацетиленовых генераторах.

Выделение ацетилена происходит равномерно.

Литраж получается хороший.

Так как в некоторых наших карбидных заводах карбидная мелочь и пыль не используются, то организация при заводе цеха брикетирования дала бы большую экономию и успешно разрешила бы вопрос утилизации карбидной мелочи.

Для проверки этого нами было поставлено несколько лабораторных опытов брикетирования карбидной мелочи аналогично работам Шварца.

Брикеты получались довольно твердые, разлагались водой равномерно.

Таким образом, ориентировочные опыты по брикетированию можно считать положительными. Путем брикетирования можно успешно утилизировать отходы карбидных заводов. Полученные брикеты можно использовать в обыкновенных генераторах для ацетилена с целью получения ацетилена как для производства сероуглерода, так и для любых других целей.

Выводы

1. В условиях Арм. ССР сероуглерод можно будет получать из ацетилена и серы.

2. Оптимальная температура проведения реакции 400° . Для нормального протекания реакции в реакторе всегда должен быть избыток паров серы.

Выход сероуглерода достигает 84% от теории.

3. Реакцию ацетилена и серы можно вести в простых железных ретортах.

4. Состав конденсата (сероуглерода сырца) в среднем следующий: $75-85\%$ сероуглерода, от $8-15\%$ тиофена и тиофтена, углерода, серы и др. продуктов от $5-10\%$.

5. Для производства сероуглерода можно использовать отходы карбидных заводов—мелкие фракции карбида и пыль, их можно использовать как таковые в специальных газогенераторах или можно подвергнуть брикетированию по методу И. Д. Шварца (7).

Химический Институт АН Арм. ССР.

Մ. Վ. Դարբինյան եւ Մ. Օ. Մելիքյան

ԾՄՈՒՄԲԱԾԻԱԾՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ ԾՄՈՒՄԲԻՑ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԻՑ

Ա.Մ.Փ.Ո.Փ.ՈՒՄ

Հիշատակված գրականության հիման վրա կատարված են մի շարք փորձեր ացետիլենից և ծծումբից ծծումբածխածնի ստացման: Փորձերի

հիման վրա հաշված են ծախսվող հումքերի գործակիցները և հլքի տոկոսը: Տրված է պարզ ապարաատուրայի սխեմա, որի միջոցով հնարավոր է ձեռնարկել և ացետիլենից ստանալ ձեռնարածխածին:

1. ՀՄՄ-ի պայմաններում հնարավոր է ձեռնարածխածին ստանալ ձեռնարկել և ացետիլենից:

2. Ռեակցիայի համար օպտիմալ ջերմաստիճան է հանդիսանում 400°: Ռեակցիան նորմալ ընթանալու համար անհրաժեշտ է, որ սեղանը ունենա միջին ձեռնարկի ձեռնարկի գոյությունը: Ծեռնարածխածինը հանում է սեղանի միջին 84%:

3. Ացետիլենի և ձեռնարկի միջև սեղանի հնարավոր է ստանալ հասարակ, երկաթյա սեղաններում:

4. Ստացվող պրոդուկտի (կեղտոտ ձեռնարածխածին) կազմը հետևյալն է.—75—85% ձեռնարածխածին; 8—15% թիոֆեն և թիոֆոն; 5—10% ածխածին. ձեռնարկ և այլ նյութեր:

5. Ծեռնարածխածին արտադրության համար կարելի է օգտագործել կարբիդի գործարանի թափվողները—կարբիդի մանրուկներ և փոշին, կամ որպես ալգախիտ, քայքայելով հատուկ գեներատորում, կամ ենթարկելով բրիկետացման Շվարցի (7) մեթոդով:

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Kauch, Schwefelkohlenstoff; B. A. Козлов, Сероуглерод, ОНТИ 1933 г.
 Д. Р. P. 306220; 413718; 36711; 423860; Амер. пат. 1193210;
 2. Capelle, Bull. de la Soc. chim. (4), 3, 150; Oechsner de Coninek, Bull. Acad. Rog. Belg. 305, 1908;
 3. V. Megep u T. Sandmeger, Ber. 16, 2176, 1883;
 4. Journ. Chem. Soc. London 1777, 1928; а также 2857, 1928;
 5., D. R. P. 469839; с. I, 1397. 1929;
 6. C. I, 2968, 1935; I. Univ. Bonbay 3, 156—60, 1934;
 7. Ж. X. П. №7 стр. 17—23, 1941 г.

M. V. Darpinian and M. H. Melikian

Obtaining of carbon-disulphide from sulphur and acetylene

Summary

- Under the conditions in the SSR of Armenia it is possible to obtain carbon disulphide from acetylene and sulphur.
- The optimal reaction temperature is 400° C. For a normal reaction process there must be always a surplus of sulphuric vapours in the reactor.
- The yield of carbon disulphide reaches 84 % of the calculated quantity.
- It is possible to carry out the reaction of acetylene and sulphur in common iron retorts.

4. The composition of the condensate (of crude carbon disulphide) is at an average as follows: 75—85% of carbon disulphide, 8—15% of thiophene and thiophthene, carbon, sulphur and other products 5—10%.

5. For the production of carbon disulphide the wastes of carbid factories may be used as well as fine fractions of carbid and dust, which may be employed as such in special gasogenerators or briquetted by the method of I. D. Schwartz (7).

Х. О. Геворкян

**Рентгенографическое исследование продуктов обжига
глинистого вещества**

Практическое применение глинистых материалов в силикатной промышленности связано с их тепловой обработкой при высоких температурах. Обжиг является центральным этапом технологического процесса производства силикатных продуктов. Во время обжига в сырьевой смеси происходят глубокие физико-химические изменения, в результате которых смесь приобретает новые полезные для человека свойства. Из сказанного следует, что для изучения заводских процессов силикатной промышленности необходимо прежде всего выяснить, что происходит с сырьевой смесью, когда она подвергается обжигу при высоких температурах. Если к этому добавить, что каолин и глины являются важнейшим сырьем не только для керамической, но и для всей силикатной промышленности, то будет ясно, почему очень большое число работ было посвящено изменениям каолина при нагревании. Вопрос этот является одним из узловых вопросов физико-химии и технологии силикатов.

53 года тому назад Ле Шателье (1) при исследовании водных алюмосиликатов посредством термического анализа обнаружил, что температурная кривая нагревания каолина в двух местах отклоняется от температурной кривой нагревания печи.

С тех пор эти два отклонения были предметом многочисленных исследований. Эти отклонения привлекали внимание исследователей, т. к. они являются тепловыми эффектами тех реакций, которые имеют место в молекуле каолинита при высоких температурах.

Первое из этих отклонений—замедление температурной кривой—имеет место в области $400-650^{\circ}$ и указывает на реакцию с эндотермическим тепловым эффектом.

Второе отклонение—ускорение кривой—происходит в области $900-1100^{\circ}$ и указывает на реакцию с экзотермическим тепловым эффектом.

Позже было обнаружено третье отклонение экзотермического характера в области $1200-1300^{\circ}$.

Для исследования внутримолекулярных процессов в каолине при нагревании, разными авторами применялись следующие методы:

1. Химический, который состоит в определении поведения продуктов нагревания каолина при воздействии на них различных реагентов.

5. Термический анализ.

3. Оптическое исследование. Вследствие большой дисперсности глинистых частиц способ этот в данном случае не дал существенных результатов.

4. Исследования рентгеновскими лучами.

5. Термохимический способ, основанный на калориметрических измерениях теплот растворений продуктов обжига каолина.

6. Исследование физических свойств: удельные веса, коэффициент теплового расширения, окрашиваемость красителями и другие физические свойства.

В течение нескольких десятилетий накопился очень большой экспериментальный материал, благодаря которому уже сейчас можно сделать очень ценные выводы об изменениях каолина при нагревании. Вместе с тем следует отметить, что каолиновые реакции все еще не получили общепринятого толкования. Это последнее обстоятельство может быть объяснено также и следующим образом: процессы при нагревании каолина характеризуются отсутствием определенной температуры начала и окончания. Один и тот же процесс при длительном нагревании может протекать и даже полностью закончиться при сравнительно низкой температуре, при которой, в случае быстрого нагревания, реакция незаметна. В результате этого, разные авторы, работающие с разной скоростью нагревания, при одной и той же температуре, могут обнаружить, в случае быстрого нагревания, исходный материал реакции в неизменном состоянии, а в случае медленного нагревания—продукт реакции. Именно это обстоятельство, по нашему мнению, является главной причиной столь длительных споров по вопросу об изменениях каолина при нагревании.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что при сопоставлении данных (например, рентгенограмм) разных авторов можно сравнивать лишь такие работы, в которых условия нагревания (т. е. скорость подъема температуры и длительность выдержки при максимальной температуре обжига) одинаковы.

Из трех каолиновых реакций наиболее тщательно исследована первая реакция.

Если хорошо известно, что в области 400—650° происходит обезвоживание каолина, то нерешенным пока еще остается вопрос о продукте обезвоживания.

Из существующих мнений, высказанных по этому вопросу, наиболее обоснованными являются два: первое, что продуктом обезвоживания является соединение—метакаолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, и второе, что во время дегидратации каолина происходит распад на свободные окислы.

Одной из причин, затрудняющих решение вопроса относительно природы продукта обезвоживания, является то, что если, например, считать, что продукт обезвоживания есть смесь свободных окислов ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$), то эта смесь не будет обычной механической смесью, т. к. в продукте обезвоживания должна быть молекулярная смесь, отличающаяся как от химического соединения, так и от механической смеси, как бы занимая промежуточное положение между этими двумя состояниями.

Для объяснения экзотермической реакции разными авторами были высказаны следующие мнения.

Если продуктом обезвоживания является смесь окислов, то далее, по мнению одних, происходит кристаллизация аморфного глинозема в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а, по мнению других, окислы реагируют друг с другом с образованием нового соединения—муллита или силлиманита. С другой стороны, если продуктом обезвоживания является соединение метакаолин, тогда экзотермический эффект может быть обусловлен или распадом метакаолина на окислы, или же превращением метакаолина в новое соединение—муллит или силлиманит.

Вопрос об экзотермической реакции еще более осложняется возникновением проблемы „муллит или силлиманит“. Последние два соединения, резко отличающиеся по своему химическому составу, очень родственны по своим кристаллографическим свойствам. В частности, они дают очень близкие рентгенограммы, что затрудняет решение вопроса, с чем мы имеем дело—с муллитом или с силлиманитом.

В 1921 г. Сато (2) обнаружил вторую экзотермическую реакцию посредством дифференциальной термпары. Позже существование этой реакции в области $1200\text{--}1300^\circ$ было подтверждено и другими авторами. При этом почти все исследователи приходят к выводу, что выше 1300° в продукте нагревания каолина может существовать только одно соединение—муллит. Вопрос же о том, каким путем происходит образование этого муллита, получает различное толкование, в зависимости от объяснения предыдущих реакций. Авторы, по мнению которых, во время первой экзотермической реакции образуется новое соединение (например силлимонит), считают, что второй экзотермический эффект обусловлен превращением этого промежуточного соединения в муллит.

Другое, очень распространенное мнение, что продуктом первой экзотермической реакции являются свободные окислы аморфный SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приводит к выводу, что взаимодействие этих двух окислов с образованием муллита происходит в области второго экзотермического эффекта ($1200\text{--}1300^\circ$).

Из приведенного краткого обзора высказанных мнений по вопросу об изменениях каолина при нагревании можно сделать заключение, что вопрос этот нуждается в дальнейшем исследовании, осо-

бенно в сравнительно малоизученной и вместе с тем наиболее интересной области высоких температур (выше 1000°).

Так как продуктом нагревания каолина выше 1000° является кристаллическое вещество, то, казалось-бы, что решения вопроса можно ожидать, в первую очередь, от исследования рентгеновскими лучами. Именно по этой причине была предпринята данная работа.

Значение рентгенографического исследования в данном случае тем более существенно, что, вследствие большой дисперсности кристаллических частиц, возникающих при нагревании каолина, здесь почти исключается применение поляризационного микроскопа, а, следовательно, рентгеновские лучи остаются единственным способом определения кристаллических фаз.

Первую попытку применения рентгеновских лучей к данному вопросу сделали в 1923 году Брэгг, Шеарер и Меллор (3), которые для каолина, обожженного при $100, 700, 900$ и 1000° , получали рентгенограммы, при помощи которых они установили, во-первых, отсутствие кристаллической структуры после удаления конституционной воды из каолина, а затем при 1000° появление новой кристаллической фазы, которая по рентгенограмме отличалась от силлиманита.

Хислоп и Руксби на рентгенограммах каолина, обожженного при 550° , обнаружили линии нового кристаллического вещества, устойчивого до 870° . Отсюда названные авторы сделали заключение, что продуктом обезвоживания является новая кристаллическая фаза — силикат состава $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, названный ими „альфа“. Последнее при дальнейшем нагревании в интервале $870-890^{\circ}$ разрушается и в рентгенограммах появляются линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и силлиманита.

Выводы Хислоп и Руксби противоречили многим доводам в пользу аморфности продукта обезвоживания, поэтому Инслей и Юилл специально поставленными проверочными опытами показали, что новые линии на рентгенограммах обезвоженного каолина, полученные Хислопом и Руксби, являются линиями мусковита, содержащегося в значительном количестве (до 10%) в английской фарфоровой глине, с которой работали названные авторы, и эти линии ими были приняты, как признак появления нового соединения „альфа“.

Другой исследователь Цветш также показал, что выше 600° линии, которые иногда обнаруживаются в рентгенограммах каолина, являются линиями мусковита, который устойчив в температурной области разрушения каолинитовой решетки и лишь выше 900° рентгенограмма чистого мусковита начинает показывать признаки разрушения.

Не останавливаясь подробно на всех рентгенографических работах по данному вопросу, необходимо дать в кратком виде те основные выводы, которые мы сделали после сопоставления и критического обсуждения данных многих авторов.

На основании рентгенографических работ Брегг, Шеррер и Мел-

дор (3), Хислоп и Руксби (4), Инслей и Юилл (5), Цветш (6), Краузе и Вонер (7), Ринне (8) можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании каолина до 400° рентгенограмма его остается почти без изменений.

2. От 400° до 650° происходит постепенное ослабление линий каолинита. Это соответствует процессу разрушения кристаллической решетки каолинита, при дегидратации.

3. От 650° до 900°, при облучении рентгеновскими лучами на пленке не получается линий каолинита. Это указывает на то, что в этом температурном интервале, повидимому, имеются лишь аморфные обломки кристаллической решетки каолинита.

4. Выше 900° снова появляются новые линии, которые соответствуют новому процессу кристаллизации. Появляются новые кристаллические фазы.

Если перечисленные выводы об изменениях каолина до 900°, по данным большинства рентгеновских исследований, не вызывает сомнений, то изменения выше 900° у разных авторов получили весьма противоречивые объяснения.

Ввиду этого мы проводили рентгенографическое исследование лишь продуктов обжига выше 900°, т. е. именно в той области, для которой еще нет твердо установленного мнения о кристаллических новообразованиях, которые здесь появляются.

Экспериментальная часть

Нами были получены рентгенограммы для образцов каолина, обожженных при 900°, 1000°, 1100°, 1200° и 1300°, а также для муллита и γ - Al_2O_3 .

Приготовление образцов. Каолин: Из сырьевой лаборатории Государственного Н. И. Керамического института (Ленинград) был получен каолин Глуховецкого месторождения.

После отмучивания каолин имел следующий химический состав:

$\text{SiO}_2 = 46,20\%$	2,08
$\text{TiO}_2 = 0,30$	
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 38,13$	1,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,03$	
$\text{CaO} = 0,80$	
$\text{MgO} =$ следы	
$\text{FeO} = 0,14$	
$\text{H}_2\text{O} = 13,48$	2,02

Молекулярное отношение: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 2,08 : 2,02$. Обжиг каолина до различных температур производился в электрической печи с платиновой обмоткой. Каждый образец обжигался при определенной температуре в течение 6 часов.

Температура измерялась платино-родиевой термапарой. Постоянство температуры обжига поддерживалось с точностью $\pm 5^\circ$.

γ - Al_2O_3 : Это один из кристаллических разновидностей глинозема, впервые обнаруженный Ульрихом (9) в 1925 г.

Необходимый для нашей работы γ - Al_2O_3 мы получали из азотнокислого алюминия длительным нагреванием при сравнительно низких температурах (до 300°) и последующим обжигом при 900° в течение 6 часов.

Муллит: Известно, что муллит чаще всего встречается в черепке керамических изделий (фарфор, шамот и др.), подвергавшихся длительной тепловой обработке.

Ввиду этого мы, в качестве исходного материала для получения кристаллов муллита, взяли шамотный кирпич, ошлакованный в результате длительной службы в кладке одного нефтяного горна.

Для выделения из него муллита материал, измельченный в течение 2 часов, подвергался действию 30%-ной плавиковой кислоты, при частом перемешивании. После этого плавиковая кислота сливалась, и остаток многократно промывался кипящей водой, пока промывная вода не показывала больше кислой реакции. После высушивания остатка получался тонкий белоснежный порошок муллита. Проверялась химико-минералогическая индивидуальность полученного материала.

Химический состав материала

	Состав исследуемого материала	Теоретический состав муллита
Al_2O_3 в %	71,85	71,83
SiO_2 в %	28,12	28,17

Как видно из данных химического анализа, полученный материал представляет почти чистый муллит.

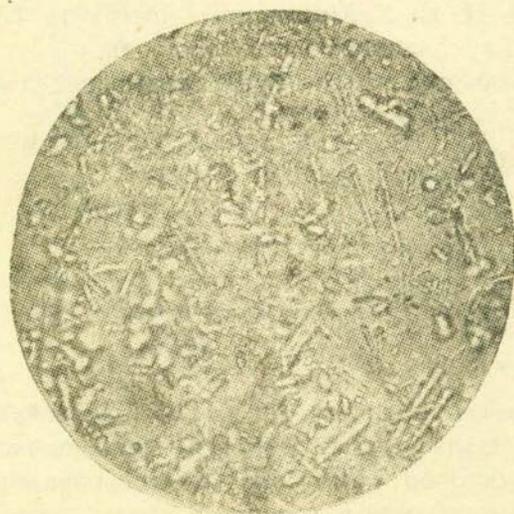


Рис. 1

Кроме того, была получена микрофотография шлифа (см. рис. 1), на котором при 500-кратном увеличении ясно видны вытянутые кристаллы игловидной формы, характерной для муллита.

Получение рентгенограмм и вычисления

Рентгенограммы были получены по способу Дебай-Шеррера. Применялось Си-излучение электронной трубки завода „Светлана“ с длиной волны $\lambda_x = 1,539 \text{ \AA}$. Сила тока 8–10 мА, напряжение 35 кВ. Длительность экспозиции 30–36 часов.

Все образцы снимались в одной и той же камере с диаметром 57,3 мм (типа физико-технического института).

Для расшифровки полученных рентгенограмм для каждой из них производили следующие операции.

1. Нумерация линий.

2. Определение интенсивности линий по пятибалльной системе. Визуально обозначали наиболее сильные линии баллом 5 и наиболее слабые баллом 1.

3. Измерение расстояния между серединами двух симметричных линий. Измеряли штангенциркулем каждую пару линий по три раза и среднюю из трех промеров ($2l_1$) употребляли для вычислений.

4. Вычисление углов отражения посредством уравнения

$$\vartheta_1 = \frac{2l_1}{\pi} 45^\circ$$

5. Для каждой пары линий вводили поправку на толщину препарата по уравнению Хаддинга

$$2l_2 = 2l_1 - \rho(1 \pm \cos 2\vartheta_1)$$

ρ — толщина препарата в мм. $2l_2$ — исправленное значение расстояния между линиями, в скобках знак + относится к случаю, когда $2\vartheta_1 < 90^\circ$, и знак —, когда $2\vartheta_1 > 90^\circ$.

6. По исправленным величинам $2l_2$ вычисляли исправленные значения углов отражения ϑ_2 по уравнению

$$\vartheta_2 = \frac{2l_2}{\pi} 45^\circ$$

Две величины — интенсивность линий и исправленные углы отражения служили основой для сравнения рентгенограмм.

Для облегчения сравнения — приводим сравнительные диаграммы, построенные по нашим рентгенограммам (рис. 2).

На диаграммах каждая пара симметричных линий характеризуется одним вертикальным отрезком, причем расстояние по абсциссе соответствует исправленному расстоянию $2l_2$, а высота вертикального отрезка соответствует баллу интенсивности линий.

Сравнение рентгенограмм и выводы

Каолин, обожженный при температуре 900° . После облучения в течение 32 часов образец не дал никаких линий на пленке. Для Известия 5–6.—5

полной убедительности была сделана попытка второй раз получить рентгенограмму при большей длительности облучения, однако, также без всяких результатов.

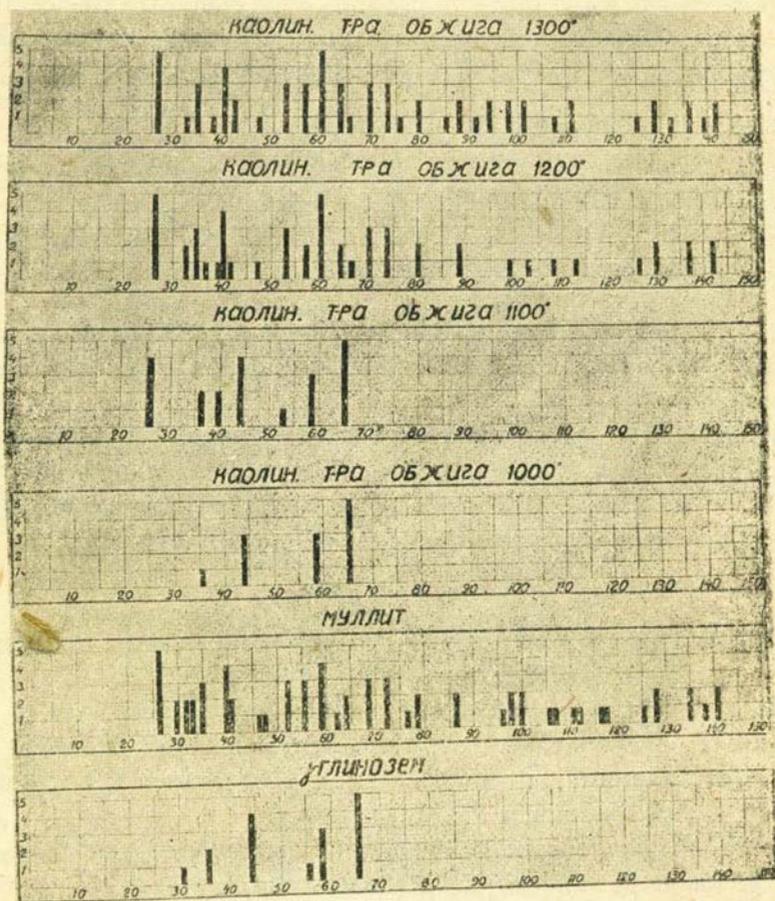


Рис. 2

Каолин, обожженный при температуре 1000°. Полученные линии достаточно хорошо совпадают с линиями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Каолин, обожженный при температуре 1100°. Большинство линий являются линиями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако, две линии составляют исключение. Эти две линии мы находим в рентгенограмме муллита. Если в других случаях появление двух линий еще было бы недостаточным для заключения о наличии в смеси кристаллов нового соединения, то в данном случае, после того, что нам известно об из-

менениях каолина при нагревании,—мы можем сделать вывод, что совпадение двух линий рентгенограмм каолина, обожженного при 1100° , с линиями муллита является не случайным, а указывает на присутствие муллита.

Мы, тем более, вправе делать такое заключение, что при 1100° можно ожидать появления лишь двух фаз, или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или муллита, или же то и другое вместе. Следовательно, выбор настолько ограничен, что ошибиться при этом трудно. (К тому же в рентгенограммах муллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень мало общего).

Каолин, обожженный при 1200° : рентгенограмма муллитовая.

Каолин, обожженный при 1300° : четкая картина муллита.

После такого определения рентгенограмм можно рассмотреть эти данные с точки зрения внутримолекулярных изменений каолина при нагревании.

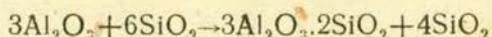
Начиная от 900° в аморфном продукте обезвоживания каолина происходит процесс кристаллизации. Если при сравнительно низких температурах, соответственно зачаточному состоянию кристаллизации, получают тусклые снимки с небольшим числом линий, то с повышением температуры обжига соответственно росту линейных размеров кристалликов,—на рентгенограммах увеличивается число линий, свойственных каждой фазе. Однако, процесс не ограничивается лишь количественным ростом внутри одной и той же фазы.

На определенной ступени количественного развития процесса кристаллизации происходит качественное изменение, в результате перекристаллизации появляется новая кристаллическая фаза. Если при 1000° мы имеем лишь линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то уже при 1100° , наряду с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мы видим впервые признаки муллитообразования. Выше 1100° происходит реакция образования нового соединения муллита и, начиная от 1200° —количественный рост уже внутри новой муллитовой фазы.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. При нагревании каолина в области $900\text{—}1100^{\circ}$ происходит кристаллизация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Хотя в продукте первой экзотермической реакции иногда и находится муллит, однако, это еще не может быть основанием для толкования экзотермической реакции, как муллитообразования, т. к. наличие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продуктах этой реакции несовместимо с уравнением реакции образования муллита.



Как можно видеть из этого уравнения, при интенсивном образовании муллита в продукте реакции может быть лишь избыточное количество свободного кремнезема, а не глинозема.

Кроме того, следует иметь в виду, что в керамическом черепке, где условия для образования муллита намного благоприятнее, чем в случае чистого каолина, муллит возникает лишь при 1000° . Отсю-

да следует, что в чистом каолине образование муллита в заметных количествах должно происходить при более высоких температурах.

3. Хотя уже при 1100° обнаруживается муллит, однако, скорость реакции здесь еще очень невелика, лишь выше 1200° происходит интенсивное муллитообразование, что выражается двойным экзотермическим тепловым эффектом на температурной кривой нагревания.

4. Вопрос о продукте дегидратации каолина здесь не будем обсуждать, лишь ограничимся установлением двух существенных для решения этого вопроса фактов—аморфности обезвоженного каолина и наличия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в продукте экзотермической реакции.

В заключение необходимо кратко остановиться на проблеме „муллит или силлиманит“. Выяснение этого вопроса представляет также и практический интерес.

Керамики-технологи рассматривают „степень муллитизации“, как важную характеристику черепка. Муллиту приписываются многие ценные свойства керамических изделий.

Долгое время считалось, что в двойной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ единственным соединением является силлиманит. Игольчатые кристаллы в черепке фарфора отождествлялись с силлиманитом.

После классической работы Боуэна и Грейга по изучению диаграммы плавкости системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, можно считать установленным, что в этой системе в области высоких температур единственным устойчивым соединением является муллит, а не силлиманит. Также не вызывает сомнения, что в керамическом черепке в области высоких температур образуется муллит, а не силлиманит.

При переходе к вопросу об изменениях каолина при нагревании, многими авторами было высказано предположение, что в случае каолина, сперва возникает промежуточное соединение силлиманит, которое лишь в области более высоких температур превращается в муллит.

Установить правильность этого мнения можно, повидимому, в первую очередь химическим путем и рентгенографически.

Химический способ затрудняется тем, что плавиковая кислота, которая обычно применяется для химического выделения кристалликов муллита, частично разрушает последние.

Рентгенографический способ также не решил этого вопроса, вследствие большого сходства рентгенограмм муллита и силлиманита. С другой стороны, факт образования муллита в керамическом черепке в том же температурном интервале ($1200\text{—}1300^{\circ}$) не может еще служить достаточным основанием для предположения, что и в случае нагревания чистого каолина также должно иметь место образование муллита, а не силлиманита. Условия, в которых протекают процессы образования керамического черепка, отличаются от условий процессов в чистом каолине.

На странице 99 книги „Физические и химические основы керамики“ Зальманг пишет: „Ввиду того, что керамические материалы

в процессе производства не плавятся, то алюмосиликаты могут образоваться в них лишь в результате реакций в твердом состоянии* (10).

К этому утверждению, по нашему мнению, следует сделать небольшое добавление, а именно, что реакции образования алюмосиликатов в керамическом черепке протекают, главным образом, в присутствии жидкой фазы. Общеизвестна положительная роль жидкости для процесса образования керамического черепка (даже при очень небольших количествах минерализаторов). Совершенно очевидно, что муллитообразованию в керамическом черепке способствует появление жидкой фазы в результате расплавления эвтектических смесей. Последнее обстоятельство вызывает появление вопроса, не является ли присутствие жидкости необходимым условием для образования муллита? Для возникновения такого вопроса служит основанием также и то, что во многих исследованиях микроструктуры керамического черепка указывается, что почти всегда агрегат игольчатых кристалликов муллита находится в окружении стекловидного вещества. Это указывает на то, что кристаллизация муллита происходит в присутствии расплавленной массы. Последний довод делает сомнительным возможность возникновения муллита в отсутствие жидкой фазы. Если к сказанному добавить, что в интересующем нас температурном интервале мы имеем дело лишь с реакциями в твердом состоянии (в системе $Al_2O_3-SiO_2$ эвтектической смеси соответствует температура плавления 1545°), то приведенное соображение говорит против решения вопроса „муллит или силлиманит“ в пользу первого.

В силу вышесказанного, мы должны признать, что вопрос „муллит или силлиманит“ пока еще не получил окончательного ответа и требует новых исследований.

Заключение

Получены рентгенограммы для каолина, обожженного в области $900-1300^\circ$, а также для муллита и $\gamma-Al_2O_3$.

На основании полученных рентгенографических данных, об изменениях глинистого вещества можно сделать следующее заключение:

1. В области $900-1100^\circ$ происходит экзотермический процесс кристаллизации $\gamma-Al_2O_3$.
2. В области $1200-1300^\circ$ происходит экзотермическая реакция образования муллита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Le Chatelier*. Z. phys. Ch. 1, 396 (1887).
2. *Sato*. Sc. Rep. Tohoku, Imer. Univ., Ser. 1, 3 (1921—1923).
3. *W. Bagg, G. Scheerer, I. Mellor*. Trans. Cer. Soc. 22, 105 (1923).
4. *I. F. Hyslop u H. P. Rooksby*. Trans. Cer. Soc. 27 (1927—1928).
5. *R. Insley u R. Eweil*. J. Res. Nation. Bur. Stand., 14, № 5 (1935).
6. *Z. Wetsch*. B. D. Keram. Ges. B. 15, H. 1, (1934).
7. *O. Krause u H. Wohner*. B. D. Keram. Ges. B. 13, H. 11 (1932).
8. *F. Rinne*. Z. Kristallogr. 61, 113 (1924).
9. Цитируется по работе *E. Klever*. Trans. Cer. Soc., 29, 143 (1930).
10. *Зальманг*—„Физические и химические основы керамики“. ОНТИ (1935).

Խ. Հ. Փեղորգյան

ՔՐՄՎԱԾ ԿԱՎԱՅԻՆ ՆՅՈՒՅԻ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԿ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Միլիկատային արդյունաբերությունում կավային նյութը գործադրության բոլոր դեպքերում ենթարկվում է թրծման:

Միլիկատային նյութերի տեխնոլոգիայի կենտրոնական պրոցեսը հանդիսանում է բարձր տեմպերատուրային տաքացումը:

Այստեղից հետևում է, որ սիլիկատային արդյունաբերության գործարանային պրոցեսների դիտական ուսումնասիրության համար հարկավոր է նախ և առաջ պարզել, թե ինչ փոփոխությունների է ենթարկվում կավային նյութը թրծման ժամանակ: Այդ հարցին է նվիրված սույլ աշխատությունը:

53 տարի առաջ Լե-Շատելեն տերմիկ անալիզի միջոցով ցույց տվեց, որ կավային նյութի տաքացման ժամանակ տեղի են ունենում երկու ռեակցիա—

1. 400° -ից մինչև 560° —տեղի է ունենում էնդոտերմիկ ռեակցիա.

2. 900° -ից " 1100° — " " էկզոտերմիկ "

վերջին տասնամյակի հետազոտություններով գտնված է 3-րդ ռեակցիա 1200° — 1300° շրջանում, էկզոտերմիկ ջերմային էֆֆեկտով:

Այդ ռեակցիաների ուսումնասիրությանը նվիրված են բազմաթիվ աշխատություններ, բայց և այնպես մինչև այժմ այդ երեք ռեակցիաները դեռ չեն ստացել լրիվ բացատրություն:

Ռենտգենյան ճառագայթների միջոցով, ապրեր հեղինակների կատարած աշխատանքներից կարելի է եզրակացնել հետևյալը՝

1. Մինչև 400° տաքացման ժամանակ կավային նյութի ռենտգենոգրամման մնում է անփոփոխ:

2. 400° -ից մինչև 650° ռենտգենոգրամմայի գծերը թուլանում են. դա համապատասխանում է կաոլինիտի կրիստալական ցանցի քայքայման պրոցեսին:

3. 650° -ից մինչև 900° , ռենտգենոգրամմայի վրա կաոլինիտի գծեր չեն ստացվում, ըստ երևույթին այդ ինտերվալում ստացվում են կաոլինիտի կրիստալական ցանցի ամորֆ բեկորները:

4. 900°-ից բարձր սինտզենոզրամմայի վրա հանդես են գալիս նոր գծեր, որոնք համապատասխանում են նոր կրիտալական ֆազայի առաջացման: Ինչ վերաբերում է այն փոփոխություններին, որոնք տեղի են ունենում 900°-ից բարձր, ապա դրանք ըստ տարբեր սինտզենոզրամմայի հետազոտությունների ստացել են հակասական բացատրություններ:

Այդ իսկ պատճառով մենք տվյալ սինտզենոզրամմայի ուսումնասիրությունը կատարեցինք միայն 900°-ից բարձր թրծված կավային նյութի համար:

Իերալ-Շերրերի եղանակով մենք ստացել ենք սինտզենոզրամմաներ կաոլինի նմուշների համար, որոնք նախապես թրծվում էին տարբեր ջերմաստիճաններում (900°, 1000°, 1100°, 1200°-ից մինչև 1300° աստիճաններում) ինչպես նաև մուլլիտի և $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ի համար:

Ստացված սինտզենոզրամմաների համեմատությունից կարելի է եզրակացնել հետևյալը՝

1. Կավային նյութի թրծման ժամանակ 900°-ից մինչև 1100°, տեղի է ունենում $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ի կրիտալիզացիայի եկզոտերմիկ պրոցեսը:

2. 1200°-ից մինչև 1300° տեղի է ունենում մուլլիտի առաջացման էկզոտերմիկ պրոցեսը:

H. O. Gevorkian

X-ray investigation of products of burning a clay substance

S u m m a r y

The present investigation has been carried out with a view to elucidate some questions on the alteration of kaolin when burning it.

Roentgenograms have been got for the kaolin burned of temperatures T—900°, 1000°, 1100°, 1200°, 1300° as well as for mullit and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

By comparing the roentgenograms the following conclusions may be made:

1. At a temperature range 900°—1000° there takes place the exothermic process of crystallization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. At a temperature range 1200°—1300° there proceeds the exothermic reaction of mullit formation.

ГЕОЛОГИЯ

Акад. А. Н. Заваряцкий

Некоторые черты четвертичного вулканизма Армении

Вся природа Армении говорит о ее вулканическом прошлом. Рельеф этой страны, и вместе с ним существенные черты климата, почва Армении, распределение водных источников, с которыми так тесно связана здесь вся жизнь, ряд полезных ископаемых и, прежде всего, те замечательные материалы, из которых построены прекрасные здания армянских городов, самый вид армянских деревень—все это отражает собою историю недавнего геологического прошлого Армении и прежде всего говорит о тех вулканических извержениях, которые сравнительно недавно происходили на ее территории.

Вулканическая деятельность в пределах Армении, как известно, развертывалась с отдаленных геологических времен, и продукты этой деятельности являются преобладающим материалом, слагающим поверхность Армении. Следы вулканической деятельности отмечаются уже в нижнем палеозое, мощные же накопления вулканических продуктов слагают нижне- и среднеюрские толщи, вмещающие, между прочим, ряд месторождений медных руд. Вулканические породы достигают большой мощности и среди меловых, именно туронских, образований. Пожалуй, не меньшей мощности накопления вулканических продуктов достигали в эоцене. Олигоценные излияния лав, сопровождаемые туфами и вулканическими брекчиями, также достигают огромного развития. Их мы видим широко распространенными в ближайших окрестностях Еревана. Эти образования уже меньше нарушены в своем залегании горообразовательными процессами, чем более древние вулканические формации, но все же в них ясно видны следы тектонических движений, во многих местах выведших покровы лав и слои пирокластических отложений из их первоначального положения.

Наконец, последние проявления вулканической деятельности разыгрались уже в четвертичное время, когда уже был выработан рельеф действием размывающей силы воды и отчасти ледников, созидались основные черты речных систем и, может быть, последние извержения этого времени происходили еще тогда, когда уже поя-

вился здесь человек. Потоки лав, вулканические конусы, нередко хорошо сохранившие свою первоначальную форму, продукты извержения, почти не изменившие своего первоначального характера, позволяют с большой уверенностью изучать эти проявления внутренних сил земного шара, в надежде восстановить картину недавних вулканических процессов, происходивших на территории Армении и всего Закавказья, а в дальнейшем и вскрыть причины тех особенно-

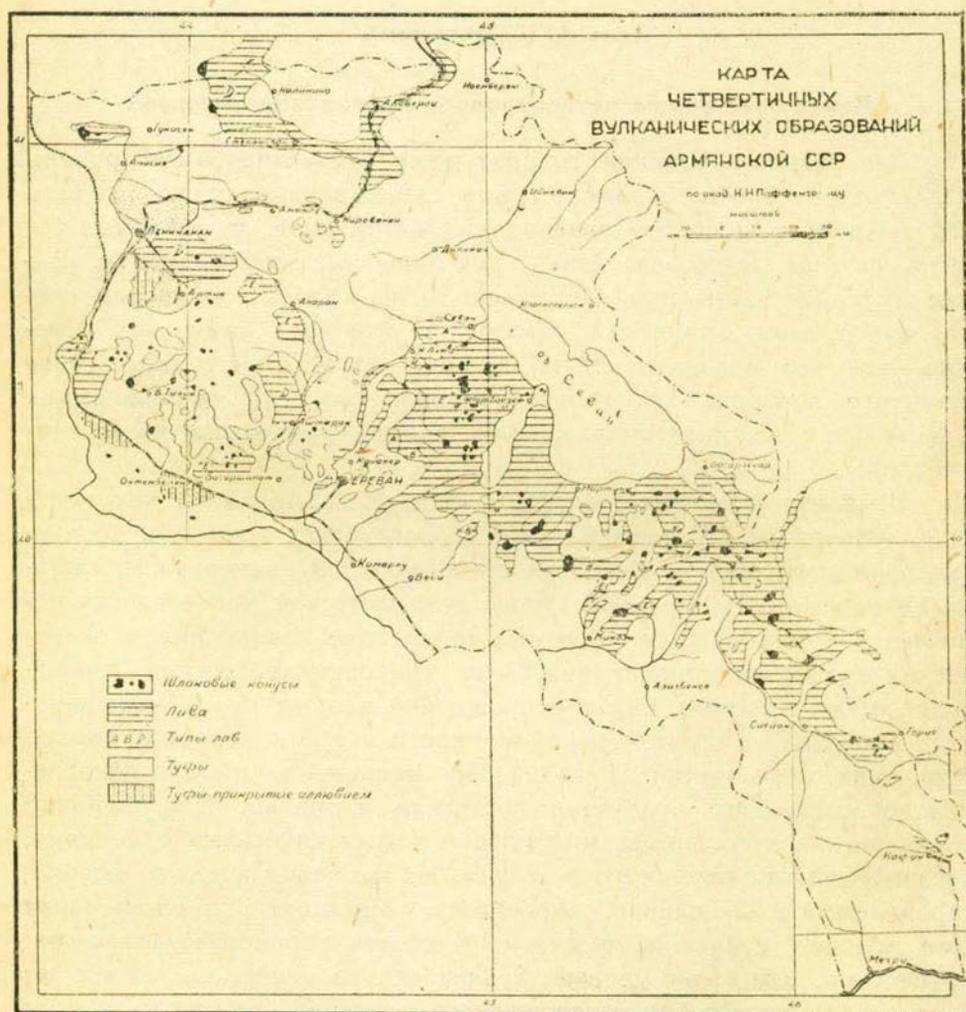


Рис. 1. Распространение четвертичных вулканических образований в Армении.

стей вулканических процессов, которые характеризуют эти вулканические образования недавнего геологического прошлого Армении.

В настоящей статье я коснусь только особенностей этих четвертичных вулканов, не останавливаясь совершенно на более древних образованиях мезозойской и кайнозойской эры.

Распространение продуктов деятельности вулканов четвертичного времени на территории Армении изображено на прилагаемой схематической карте, составленной по геологическим съемкам лучшего знатока геологии Армении акад. К. Н. Паффенгольцем, посвятившим более 15 лет настойчивой работе по изучению геологического строения Армении. Из этой карты видно, какую огромную площадь территории всей страны покрывают новейшие вулканические излияния и отчасти накопления выброшенного из вулканов рыхлого материала, превратившегося потом в вулканические туфы. Видно огромное число тех пунктов, которые были местами, откуда появлялись на дневную поверхность лавы и выбрасывались массы вулканического пепла, шлаков и вулканических бомб. Несмотря на такое широкое распространение четвертичных вулканических образований, их массы уступают массам вулканических продуктов третичного времени. Как показал Паффенгольц, четвертичные лавы и туфы лишь относительно тонким плащом залегают поверх более древних, тоже большею частью вулканических формаций. Детальное геологическое изучение позволяет расчленить его, с большей или меньшей вероятностью, на отдельные покровы и потоки, приуроченные к тому или другому вулканическому центру извержений. Потоки разливались соответственно с формами рельефа, близкого к современному, и иногда распространялись далеко вниз по руслам речных долин.

Вулканические формы четвертичного времени в Армении еще так свежи, их соотношение с рельефом, столь близким к современному, так наглядны, что наряду с собственно геологическими исследованиями, пожалуй даже главным образом, геоморфологическое изучение позволяет с наибольшей уверенностью раскрывать здесь недавнее геологическое прошлое. Пренебрежение таким изучением было главной причиной ошибок, которые допускались при исследованиях новейших вулканических образований Армении.

В основу дальнейшего изучения потухших вулканов Армении прежде всего приходится положить результаты уже сделанных геологических исследований. Как уже сказано, на основании этих геологических исследований, как это видно на прилагаемой карте, четвертичные вулканические образования состоят из тройкого рода слагающих элементов: лавовых излияний, туфовых покровов и вулканических конусов. Между вулканическими конусами и лавовыми излияниями видна очевидная связь, хотя в некоторых случаях (например, к СВ от Алагеза) встречены лавовые потоки, для которых не обнаружено соответствующего конуса, представляющего центр излияния. Связь между туфовыми накоплениями и центрами извержений в большинстве случаев не ясна, и только в некоторых местах, например, около Еревана или Аштарака, указываются предполагаемые центры выбросов туфового материала.

Эти основные элементы, из которых слагаются четвертичные

вулканические образования Армении, в главных своих чертах повторяются на всей территории распространения этих образований, и разнообразие их проявлений в различных ее частях не настолько велико, чтобы нельзя было не видеть этого сходства явлений в разных местах Армении. Как характерное отличие западной части области развития четвертичной вулканической деятельности следует отметить распространение здесь туфовых отложений, отсутствующих в более восточных частях. Поэтому можно получить общее представление о четвертичной вулканической деятельности этой страны, если рассмотреть характерные черты вулканических образований каких-либо отдельных центров.

Наблюдения над действующими вулканами показывают, что явления вулканических извержений принимают разнообразные формы, и уже давно среди этого разнообразия были выделены различные типы проявления вулканических сил. Основными причинами, которые вызывают это разнообразие, являются главным образом различия в двух основных свойствах магмы, именно различие в вязкости ее и в ее взрывчатости. Эти свойства связаны с рядом других особенностей магмы, прежде всего с составом ее силикатовой части и с содержанием растворенных в ней газов. Газы, растворенные в магме, и процессе их выделения являются главной движущей силой при вулканических извержениях. Напомню, что приблизительные расчеты относительного количества газов, выделяющихся при извержении, которые были, например, сделаны для извержения Везувия в 1929 г., показали, что по объему газов выделилось в 120 раз больше, чем лавы. Если принять во внимание, что в магме может быть растворено до 5% газовых составных частей, главным образом воды, то при высоких температурах магматических расплавов объем этих газов после выделения был бы в 500—1000 раз больше объема лавы. Из этих ориентировочных цифр видно, какое значение имеет газовая фаза при вулканических извержениях.

Вязкость лавы обуславливает не только непосредственную ее подвижность и, следовательно, характер ее движений в земной коре и после появления на поверхность земли, но является основным фактором, определяющим характер выделения газов, от которого и зависят формы проявления вулканизма. Все эти формы можно классифицировать, представляя как функции двух переменных: вязкости магмы и ее взрывчатых свойств, связанных с растворенными в ней газами и их выделением. Растворимость газов, как известно, зависит от давления. Изменениями давления регулируется их выделение. А в земной коре, в магматических очагах, давление зависит от глубины, на которой находятся эти очаги. Таким образом, чисто физико-химические факторы становятся в зависимость от геологических условий, в которых развивается магматический процесс, разрешающийся в форме вулканического извержения.

Вспомним основные типы вулканических извержений и вспом-

ним вместе с тем и особенности тех продуктов извержений, какие дают эти различные типы. Для потухших вулканов именно на основании характера этих продуктов извержения мы можем составить представление и о самом извержении.

Соотношения между разными типами вулканической деятельности могут быть наглядно представлены в виде таблиц-диаграмм. Одна из очоь наглядных диаграмм была дана Зондером. Она воспроизводится на прилагаемом рисунке. На этой диаграмме относительное положение и связь вулканической деятельности представлена в виде таблицы таким образом, что слева направо размещаются разные типы по характеру их магмы, главным образом в зависимости от ее вязкости. Снизу вверх разные типы следуют в зависимости от глубины взрывов и, следовательно, их напряженности. Плинианские извержения отвечают наиболее глубоким и сильным взрывам.



Рис. 2.

В извержениях гавайского типа магма является исключительно жидкой, температура ее высокая, магматические газы выделяются без больших взрывчатых явлений, спокойно, как будто происходит их испарение из лавы. Местами лава кипит фонтанируя, причем выбрасывается некоторое количество магмы, застывающей в различных формах: очень пористые, пемзовидные шлаки, бомбы, капельки, стеклянные нити. Характерным является их стекловатое состояние. Образуются лавовые озера, легко растекающиеся изливания, но заметные накопления пирокластических материалов отсутствуют.

Стромболианские извержения отличаются тем, что магма более вязкая, чем в гавайском типе, все же обладает большой под-

вижностью. Вследствие более значительной вязкости лавы газы выделяются из нее уже не спокойно, а с более или менее сильными и шумными взрывами. Обильные выбросы магмы дают накопления типичных шлаков, нередко содержащих кристаллы в своей стекловатой массе. Накопления шлаков там, где газы выделяются из магмы, образуют конусы с кратерами. Эти относительно небольшие конусы получили название „пиу“ по имени таких образований в Оверни. Характерно то, что шлаки сопровождаются скрученными, так называемыми, грушевидными бомбами. Значительные выбросы пеплов мало характерны. Лавовые потоки подвижны и могут также растекаться на далекие расстояния.

Если магма очень вязкая или даже почти затвердевшая, вулканические извержения принимают характер извержения вулканического типа. Газы выходят с трудом, производя разрушительные взрывы; затвердевшая магма разбивается на угловатые обломки, выбрасываемые вместе с лапилли и тонким пеплом. Последний накапливается не только вокруг выхода, как шлаки, но далеко разносится ветром. Очень характерно образование так называемых бомб „с хлебной коркой“ и растрескавшихся эксплозионных обломков. Лавовые потоки обнаруживают свою вязкость, иногда переходя в куполообразные экструзии. Намечается появление раскаленных лавин.

При исключительно вязкой магме происходит образование куполов, когда эруптивная деятельность не отличается большими взрывами. В других случаях, наоборот, имеют место сильные взрывы, образование раскаленных туч пелейского типа, дающих нагромождение вулканических брекчий. Наконец, сильнейшие взрывы придают извержениям характер байдайсанского типа, дающих массу обломочного материала без всякого появления новой лавы.

При несколько более глубоком залегании магмы в жерле, при относительно жидком состоянии магмы, имеет место более частая эксплозивная деятельность, чередующаяся с проявлениями, близкими к стромболианскому типу. Это—тип этновезувийской деятельности. Он также переходит в тип вулканический и, наконец, в известный тип Пеле с сильными взрывами с образованием раскаленных туч.

Наконец, особо может быть отмечен тип плинианских извержений, подобных тем, которые на Везувии происходили в 79, 1631 и 1906 г. Это—сильнейшие извержения с выбросами пеплов туфов и пемз, с появлением колоссальной колонны газа при пароксизме извержения. Такие извержения часто сопровождаются расширением жерла и иногда обвала с образованием кальдер и сомм. Извержения доставляют, главным образом, рыхлый материал, который тем более измельчен, чем больше сила взрывов. Плинианские извержения в случае основных лав дают больше пеплов, а в случае кислых—больше пемз и туфов.

Какого же типа извержения происходили в древних четвертич-

ных вулканах Армении? Мы видим, что преобладающими формами их были излияния лавовых потоков и образование конических пюи, так наглядно и хорошо выступающих на Ахманганском нагорье. Лава, образующая потоки, была достаточно жидкой и текла на большие расстояния. Потоки, которые текли по долине реки Занги и достигли Еревана, вытекали из Кетан-дага и Инак-дага, т. е. протекали десятки километров. Известен и ряд других подобных же потоков. Вулканические конусы, образующиеся на месте выхода лавы на поверхность, представляющие типичные пюи, сложены шлаками, лапиллями и отчасти более мелким пеплом, к которым примешивается более или менее значительное количество вулканических бомб характерной формы. Эти конусы возникали там, где лава дольше всего оставалась жидкой и где вырывающиеся из нее газы отрывали от еще жидкой лавы куски, дававшие накопления пирокластических материалов. Иногда лава переливалась через край возникавших конусов, который нарастал затем выше, как это можно видеть на Голгате; иногда вообще конусы сидят над устьем в самой вершине вылившегося лавового потока. В некоторых случаях из одного центра вытекал один поток, иногда несколько. Потоки стекали вниз по склонам, иногда по долинам. Их поверхность представлена была, вероятно, глыбовой лавой, теперь большей частью не сохранившейся, или сохранившейся в виде остатков. Волнистая лава не обнаружена.

Вверху потоков на месте их выхода, как только что было сказано, обыкновенно находится вулканический конус из пирокластического материала. Очень поучительна в этом отношении картина, которую можно наблюдать около курорта Исти-су. Тут извержение произошло на дне речной долины, и поток лавы потек вниз по долине, заполняя ее. Теперь он вновь пропилен рекой и в береговых скалах можно видеть его внутреннее строение. В вершине потока, там, откуда он вылился, над ним возвышается небольшой конус из пирокластического материала. Строение конуса можно видеть благодаря искусственным выработкам при добыче этого материала для строительных нужд курорта.

В общем характер отверстий очень похож на те, которые в последние годы наблюдались на Камчатке и привели к образованию новых проявлений вулканизма Ключевской и Талбашки с их длинными лавовыми потоками.

Иногда такие вулканические явления приводили к образованию более значительных вулканических построек, подобно вулкану Голгат, расположенному к С от Алагеза, но основные черты вулканического явления, о которых мы можем судить по продуктам извержения, и тут сохраняются в том же виде. Очень характерными для армянских четвертичных вулканов являются формы вулканических бомб. Это — грушевидные бомбы, веретенovidные, скрученные, бли-

нообразные. Бомбы с „хлебной коркой“ и растрескавшиеся эксплозионные обломки отсутствуют.

Все эти признаки лавовых излияний Армении довольно определенно говорят, что они образовались при извержении стромболианского типа. Эти извержения происходили одновременно во многих местах и дали начало многочисленным, но небольшим вулканическим постройкам.

Но кроме лавовых излияний, как мы видели, в западной части Армении, вокруг Алагеза и около Еревана, значительным распространением пользуются и вулканические туфы, представленные большей частью пиперноидными туфами, известными у нас под названием „туфолав“.

В некоторых случаях пласты туфов накрываются лавами, иногда, наоборот, они лежат на лавах. По времени образования отложение туфов в общем отвечает лавовым излияниям, но непосредственной связи между теми и другими обычно видеть нельзя. Образование туфовых накоплений связано с другим типом вулканических извержений, для которого характерно сильное размельчение и распыление вещества лавы—горозда большая сила взрывов, чем те, которые сопровождали лавовые излияния, рассмотренные выше. Возможно, это были плинианские извержения. Для пиперноидных туфов, развитых в Италии в Кампанской области, Цамбонини и некоторыми другими авторами предполагается образование их из раскаленных туч или потоков раскаленного пепла, наподобие тех, которые происходили при извержении Катмаи. Для „туфолав“ Армении пока мы не имеем убедительных указаний в пользу такого или иного способа их образования.

Замечательным обстоятельством является то, что, будучи в общем образованиями одновременными, четвертичные лавы и туфы Армении довольно резко различаются по своему вещественному составу. Тогда как лавы представлены андезитобазальтами (с отклонениями по составу в ту или другую сторону), туфы обладают более кислым составом, отвечающим составу, примерно, дацитов. То обстоятельство, что основная и кислая магма в различном виде появляется на поверхности земли, указывает на то, что та и другая обладают различной взрывчатостью, связанной, как мы знаем, с различным содержанием газов, с различной глубиной, на которой происходят взрывы, и с различным состоянием магматического расплава. Естественно спросить, какая же связь существует между этими, столь различными проявлениями вулканизма и существует ли эта связь?

Относительно четвертичного вулканизма Армении высказывалось предположение, что они обязаны своим происхождением существованию в то время в земной коре двоякого рода самостоятельных очагов магмы: очагов основной магмы и магмы кислой. Но с другой стороны, мы знаем во многих вулканических областях земного шара совмест-

ное нахождение вулканических продуктов разного состава, несомненно происходящих из одного и того же очага. Это различие в составе разных продуктов является результатом того процесса, который мы называем общим именем дифференциации магмы и который может быть вызван разного рода физико-химическими причинами.

Исключительно поучительный пример для нас и в особенности поучительный при изучении армянских вулканов представляет классический вулкан Везувий с его Соммой.

Здесь мы имеем вулканический центр, существовавший многие тысячелетия и в течение двух последних тысячелетий находившийся, так сказать, под наблюдением человека. Своею почти непрерывною деятельностью он все время заявлял о жизни того магматического очага, который создал эту замечательную вулканическую постройку. Проявления вулканизма здесь принимали разнообразные формы. Именно здесь установлены разрушительные плинианские извержения, здесь же многочисленные наблюдатели могли изучать и относительно спокойную стромболианскую деятельность в кратере. В составе вулканической постройки принимают участие и туфы, и лавовые излияния. Геологами был изучен разрез тех осадочных образований, которые составляют основание вулкана и в которых залегает магматический очаг, его питающий. По случайно отрываемым от стенок кускам горных пород и продуктам их изменения удавалось даже установить глубины, где это происходило.

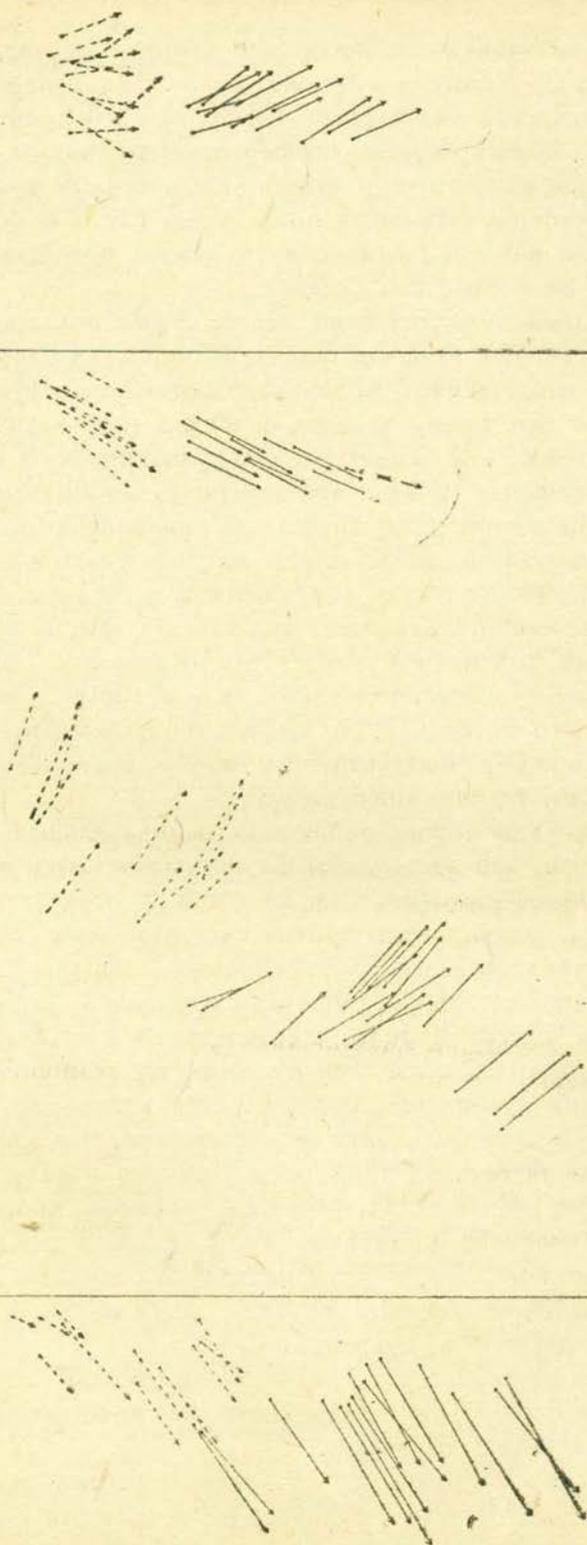
И вот, на Везувии можно наблюдать замечательный факт, заключающийся в том, что здесь лавы и туфы различаются по составу. Туфы являются более кислыми. Они по составу отвечают трахитам и викоитам, отличающимся от тефритов существенным содержанием санидина. Лавы представляют более основные породы—тефриты и везувиты. Периоды деятельности Везувия сменялись периодами покоя, но в каждом новом периоде деятельности повторялась та же картина. Сначала выбрасывался при сильных взрывах более кислый материал, дававший накопления туфа, и затем изливались более основные лавы. Не может быть никакого сомнения, что здесь, на Везувии, эти изменения состава происходили именно в результате магматической дифференциации. С течением времени происходило и общее изменение состава продуктов извержений. В каждый новый период деятельности и туфы, и лавы несколько отличались от туфов и лав предыдущих периодов, но основная особенность, именно более кислый характер туфов, сохраняется.

Чтобы наглядно представить различие в составе горных пород, удобно воспользоваться диаграммами, на которых изображен этот состав каким-нибудь способом.

На рисунке сделано такое сопоставление химизма лав и туфов, с одной стороны, для Везувия, с другой—для четвертичных армянских вулканов при помощи диаграмм, в которых каждый состав изображен двумя проекциями вектора в пространстве. Я не буду оста-

В Е З У В Н И Й

А Р М Е Н И Й



————
 ————

Т У Ф Ы
 Л А В Ы

Рис. 8

навливаться на способе построения этих диаграмм, изложенном в других статьях. Замечу только, что он дает возможность наглядно выразить все главные особенности химизма породы. Сравнивая диаграммы, изображенные на рисунке, мы видим наряду с ясно заметным различием химизма пород Везувия и армянских вулканов поразительное сходство в тех особенностях диаграммы, которые отражают различия в составе туфов и лав. Векторы пунктирные, изображающие состав туфов, лежат в обоих случаях выше и правее векторов сплошных, представляющих составы лав.

Совершенно естественно спросить, не вызвано ли это явление и в Армении теми же причинами, которые действовали и на Везувии, т. е. не является ли оно магматической дифференциацией в одном и том же очаге?

На Везувии эта дифференциация объясняется таким образом. Во время периода покоя в колонне лавы, заполняющей жерло вулкана, более тяжелые части лавы, выделяющиеся кристаллы железисто-магнезиальных минералов, тонут, погружаясь вниз, легкие кристаллы и особенно газовые пузырьки всплывают кверху. Вверху лава становится более кислой, легкой и обогащается растворенными в ней газами по мере кристаллизации. Внизу накапливается тяжелая основная магма. Этот процесс с течением времени приводит к возрастанию взрывчатых свойств магмы, и инкубационный период извержения разрешается взрывом, распыляющим верхние части лавовой колонны и обращающим их в пепел, который является материалом туфовых отложений. Падение давления в жерле после взрыва, выбросившего более легкие кислые верхние части лавовой колонны, влечет за собой излияния более тяжелых основных лавовых масс из нижней части этой дифференцированной колонны.

Таким образом мы имеем дело с гравитационной дифференциацией, прерываемой периодическими извержениями. Конечно, могут быть и бывают случаи, когда не происходит такого многократного повторения извержений, но тем не менее и в этих случаях тот же механизм дифференциации должен привести к подобным же результатам.

Может быть, и в четвертичных вулканах Армении мы встречаемся с проявлениями тех же самых факторов дифференциации. Тогда надо предположить, что в районах развития туфов при залегании магматических очагов на несколько большей глубине дифференциация привела к накоплению в верхних частях взрывчатой, более кислой магмы, взрывы которой превратили ее в пепел, выбрасывавшийся высоко вверх при плинианских извержениях или скатывавшийся в виде раскаленных туч по склонам. Там, где туфовые накопления отсутствуют, лавовые массы повидимому достигали поверхности земли в разных местах, где им это облегчали трещины, и относительно спокойно выливались, фонтанируя только, главным образом, в месте своего выхода из глубин и образуя здесь шлаковые конусы.

Везувий представляет вулкан центрального типа с постоянным, существующим долгое время жерлом. В Армении вместо того мы имеем многие отдельные выходы лавы на поверхность. Это—тот тип вулканизма, который некоторые ученые называют ареальным вулканизмом, или, как выражается Тиррель, „многовыходным“, в отличие от центрального и трещинного типа излияний. Этот же тип вулканизма уже давно знаменитый вулканолог Штюбель назвал типом „плюи“, указывая, как классический пример этого типа, на вулканы Оверни. Наряду с Овернью к извержениям подобного же рода относятся и извержения других внеальпийских вулканических районов форлянда: Вестервальд, Чешские Срединные горы и др. Ареальные (или многовыходные) извержения противопоставляются извержениям центрального типа и трещинным излияниям. В них вулканическая деятельность не сосредоточивается на долгое время в одном каком-нибудь пункте и не приурочивается в какой-то определенной линии, но накопления продуктов извержения происходят вследствие излияния лавовых потоков из многочисленных небольших вулканов, близко расположенных друг от друга. В областях ареального вулканизма не образуются также ясно выраженные большие вулканические постройки, какие мы имеем в вулканах центрального типа, и главные черты рельефа в этих областях создаются не вулканизмом, а тектоникой, но, как указывает Зондер, крупные вулканы иногда возникают по окраинам таких областей. Этот исследователь приводит, как классический пример, ту же область окрестностей Неаполя. Ареальный вулканизм проявляется там в области Неаполя до Исии, причем тут образовались туфы, лавы, купола выпирания из многочисленных пунктов извержения. С края этой области возвышается мощный Везувий, который возник, как единственная вулканическая гора с продолжительной историей своей жизни. Отдельные же пункты извержений в области ареального вулканизма не являются постоянными центрами. Здесь возникают новые прорывы, которые могут завершить свою историю единственным извержением. Подобные же соотношения Зондер указывает и в других областях: в ареальных извержениях Милоса—Кимолоса, в Никарагуа и др. Невольно приходит в голову вопрос, не является ли Большой Арарат таким крупным окраинным вулканом, находящимся в связи с вулканами Ахмангана, районом Алагеза и другими? К сожалению, о геологическом строении Арарата и районов по ту сторону границы мы слишком мало знаем для того, чтобы дать сколько-нибудь определенный ответ.

Ареальный характер извержений указывает на то, что в областях его развития существуют в земной коре такие механические условия ее состояния, что возникшие здесь трещины, которыми облегчается достижение магмой поверхности земли, затем закрываются, возникают новые трещины и т. д. Эти разломы не обладают постоянством, как в линейном или в центральном вулканизме, и в областях ареального вулканизма можно предполагать целые их си-

стемы, как бы раздробление области на целый ряд блоков, разъединенных разломами, сменяющимися во времени один другой. По окраинам таких областей, в связи с большей прочностью окружающих участков, известная, так сказать, стабилизация разломов благоприятствует постоянству центров извержения.

В Армении в течение четвертичного времени сохранялись такие условия, приведшие, как мы видим, к образованию многочисленных небольших вулканов. Деятельность этих вулканов, однако, не была непрерывно сменявшейся с переходом от одного вулканического центра к другому. Она оживлялась периодически, и это оживление вулканизма обнаруживает замечательную закономерность, вскрытую также исследованиями К. Н. Паффенгольца.

Наблюдая лавовые потоки, стекавшие по долинам четвертичного времени, можно видеть, что они располагаются на речных террасах, находящихся на различном уровне. В самом городе Ереване по р. Занге можно видеть два разных лавовых потока, располагающихся на различных террасах. В бассейне р. Восточная Арпа и других местах было установлено до пяти различных уровней террас, на которых располагаются разные лавовые потоки. Лавовые потоки приурочены к поверхности террас и налегают на галечники. Это прекрасно можно наблюдать, например, около электрической станции Еревана, и это, как правило, повторяется во многих местах, но галечники нигде не покрывают потоки. Отсюда акад. Паффенгольцем сделано заключение, что изливания лавовых потоков происходили в конце неоднократно возобновлявшихся отдельных циклов эрозии.

Возобновление циклов эрозии является следствием поднятий участков земной коры. Каждое такое поднятие приводит к усиленному размыванию реками их прежних отложений; углубляя свое русло, река образует террасу, а в конце цикла эрозии возникает новое днище, покрытое галечниками. На эти то галечники и изливались лавовые потоки, снова пропиливаемые рекой при новом возобновлении цикла эрозии вследствие нового поднятия.

Таким образом, проявление вулканической деятельности четвертичного времени в Армении, а также и в других местах Кавказа связывают с движениями земной коры. Эти движения К. Н. Паффенгольц видит в повторных сводообразных поднятиях всей области Кавказских гор. Последнее приходится допускать на основании того, что следы многократного омолаживания наблюдаются в долинах всех рек, впадающих в Черное и Каспийское моря, причем относительная высота террас и днищ древних долин в общем увеличивается к центру гор.

К этому можно добавить, что при таких движениях земной коры все же, вероятно, имела место некоторая неравномерность этих движений, отчасти связанная с различием в структуре разных участков. Общее сводообразное поднятие, таким образом, распалось, вероятно, на отдельные (второстепенные) вздутия.

Если рассматривать уже опубликованные профили через Ахманганскую возвышенность, можно заметить, кроме более древней складчатости, общую пологую куполообразную приподнятость. В Алагезе мы имеем куполообразное вздутие третичных лавовых слоев, происшедшее еще в доледниковое время. Эта структурная форма, вероятно, сказывалась и на характере новейших поднятий. Такое расчленение всей области повторявшихся поднятий на ряд отдельных вздутий сказывалось, вероятно, и на распределении тех тектонических трещин, которые возникали в отдельных вздутиях, когда напряжения в земной коре при их поднятии возрастали до образования разрывов.

Линейное расположение вулканических конусов в Ахмангане, образующих здесь продольный ряд, является определенным указанием связи трещин с предполагаемыми частичными вздутиями. Периферическое распространение туфовых покровов около Алагеза, намечающиеся линии шлаковых конусов на этой возвышенности также указывают на какие-то закономерные соотношения в расположении возникавших трещин и характере того частичного вздутия, с которым эти трещины были связаны. Возможно, что дальнейшее изучение деталей структуры основания, на котором расположены вулканы Армении, его структурного расчленения на ряд отдельных структурных форм позволит подметить еще неясные правильности в расположении четвертичных вулканов Армении в пространстве наряду с наметившимися закономерностями порядка их извержений во времени. Сама картина извержений, их типы мы могли в общих чертах нарисовать на основании изучения продуктов извержений.

Дальнейшее изучение отдельных вулканических центров различных потоков лав и их морфологических особенностей, строения и состава туфовых пластов в различных местах их залегания должно уточнить и конкретизировать картину прошлых вулканических извержений в Армении и тем самым объяснить возникновение всей совокупности характерных черт природы Армении, как страны с недавним вулканическим прошлым.

Вместе с тем это знание прошлого страны будет способствовать сознательному использованию человеком ее природных особенностей.

Институт геологических наук
АН Арм. ССР

Ա. Կադ. Ա. Ն. Զավարիցկի

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԶՈՐՐՈՐԴԱԿԱՆ ՀՐԱԲԻԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳԾԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայաստանի ամբողջ բնությունը վկայում է նրա հրաբխային անցյալի մասին, նրա ֆիզիկո-աշխարհագրական բոլոր էլեմենտները ասում են այն

հրաբխային ժայթքումների մասին, որոնք կատարվել են նրա տերիտորիայի վրա ոչ վաղ անցյալում:

Հայաստանի գեոլոգիական կառուցվածքի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրա տերիտորիայի վրա հրաբխային գործունեությունն ընթացել է, սկսած դեռևս ստորին պալեոգոյից, դեվոն-արիա ժամանակի ընդմիջումից հետո, հատկապես բուռն արտահայտվել է յուրայի, վերին կավճի և պալեոգենի ժամանակներում:

Հրաբխային գործունեության վերջին արտահայտությունները տեղի են ունեցել չորրորդական ժամանակաշրջանում, երբ արդեն մշակված էր սելյեֆը, գոյություն ունեւր գետային ցանցը, և, որ չափազանց հավանական է, այդ ժամանակի վերջում ժայթքումները կատարվել են դեռ այն պահին, երբ արդեն հանդես էր եկել այստեղ մարզը: Լավաների հեղեղները, հրաբխային կոները, որոնք սովորաբար հիանալի պահպանել են իրենց սկզբնական ձևը, ժայթքման պրոդուկտները, որոնք համարյա չեն փոխել իրենց սկզբնական բնույթը, թույլ են տալիս խորը ուսումնասիրել երկրագնդի ներքին ուժերի այդ արտահայտությունները և վեր հանել Անդրկովկասի տերիտորիայի հրաբխային պրոցեսների առանձնահատկությունների պատճառները:

Չորրորդական ժամանակաշրջանի հրաբխային գործունեության պրոդուկտները Հայաստանի տերիտորիայի վրա հսկայական տարածություն են գրավում և ներկայացված են ինչպես լավաների բազմաթիվ հեղեղներով, նույնպես և հրաբուխներից դուրս շարտված փուխր նյութերի կուտակումներով, որոնք հետագայում վերածվել են հրաբխային տուֆերի. ժայթքումների կետերի թիվը 150-ից ավելի է եղել:

Չորրորդական ժամանակաշրջանի հրաբխային ժայթքումների հիշյալ պրոդուկտները համեմատաբար բարակ (մինչև 50—100 մ) ծածկոցով տեղադրված են ավելի հին հասակի հրաբխային ֆորմացիաների վրա և հաճախ տարածվում են սելյեֆի ձևերին համապատասխան, գետային հովիտներով դեպի ներքև: Հայաստանի չորրորդական հրաբուխների էֆուզիվ գործունեության բոլոր նշված պրոդուկտները պատկանում են անդեզիտաբազալների ընտանիքին, բառիս լայն իմաստով, իսկ պայթուցիկ գործունեության պրոդուկտները ներկայացված են ավելի թթու ֆացիաներով — արախիդացիտային բազալտային տուֆերով և պեմզաներով:

Լավայի հիշյալ տարատեսակները պայմանավորված են մագմայի երկու հիմնական հատկությունների տարբերությամբ — մածուցիկությամբ և պայթուցիկությամբ, որոնք կապված են մագմայի մի շարք այլ առանձնահատկությունների հետ, նախ և առաջ նրա սիլիկատային մասի բազալտությունը և նրա մեջ լուծված զազերի պարունակությունը: Վերջինս ներս հրաբխային ժայթքումների ժամանակ գլխավոր շարժիչ ուժն են հանդիսանում:

Գազերի լուծելիությունը, ինչպես հայտնի է, կախված է ճնշումից, որն իր հերթին կապված է այն գեոլոգիական պայմաններից, որոնցում զարգանում է մագմատիկական պրոցեսը և որը հանգուցալուծվում է այս կամ այն հրաբխային ժայթքման ձևով (հալայան, ստրոմբոլյան, վուլկանյան, բալդախանյան, էտնովեզովյան, պելեյան, պլինիյան և այլն):

Հայաստանի լավային գեոլոգիաների հատկանիշները որոշակիորեն ցույց

են տալիս, որ նրանք առաջացել են ստրուկոյան տիպի ժայթքումների ձևով, որը բնութագրվում է մագմայի համեմատաբար ավելի մեծ շարժունակութեամբ, լավայի դգայի (հավայան տիպի համեմատութեամբ) մածուցիկութեան հետևանքով գազերը նրանից անջատվում են ոչ թե հանգիստ, այլ շատ թե քիչ ուժեղ և աղմկոտ պայթյուններով:

Տուֆային կուտակումների առաջացումը պայմանավորված է պայթյունների անհամեմատ մեծ ուժով, հավանաբար պլինիյան տիպի:

Տուֆերի (գացիտային) ավելի թթու բաղադրությունը հետևանք է մի ընդհանուր հիմքային մագմայի տարասեռ ֆրեզիկո-քիմիական պատճառներով պայմանավորված դիֆերենցիացիայի, որի բացառիկ օրինակն է կլասիկ հրաբուխ Վեզուվը իր Մոմմայով: Վերջինիս վրա լավաները և տուֆերը նույնպես տարբերվում են ըստ բաղադրության, ըստ որում տուֆերը ավելի թթու են և համապատասխանում են տրախիտներին և վիկոտներին, իսկ լավաները ներկայացված են տեֆրիտներով և վեզուվիտներով: Ապառների փոփոխումները պայմանավորված են գրավիտացիոն դիֆերենցիացիայով, որի հետևանքով վերին մասերում պայթուցիկ, ավելի թթու մագմայի կուտակում է տեղի ունեցել և պայթեցումները նրան փոխարկել են այժմյան տուֆերի մոխրներին:

Այն ժամանակ, երբ Վեզուվը իրենից ներկայացնում է ունիվերսալ տիպի հրաբուխ, Հայաստանում մենք ունենք մակերևույթի վրա արտահայտված լավաների շատ ելքեր, որոնք բնութագրում են վուլկանիզմի արեալ կամ «բազմակ» տիպը (Տիրբել)՝ վուլկանիզմի այս նույն տիպը Շտյուրեիը կոչել է «պյուր» տիպ, համարելով որպես կլասիկ օրինակ Ովերնի հրաբուխները: Արեալ վուլկանիզմի մարզերում չեն առաջանում պարզ արտահայտված հրաբխային մեծ կառուցվածքներ, ինչպիսիք մենք ունենք կենտրոնական տիպի հրաբուխներում, և ուլտիֆի գլխավոր դժերը կազմվում են ոչ թե վուլկանիզմով, այլ տեկտոնիկայով, և այդ դեպքում երբեմն խոշոր հրաբուխներ են առաջանում այդպիսի մարզերի եզրերում: Իրանից ելնելով հարց է ծագում, արդյոք Մեծ Մասիսն էլ չի հանդիսանում այդպիսի խոշոր եղբայրն հրաբուխ, որը կապված է Աղմազանի, Արագածի շրջանի և այլ հրաբուխների հետ:

Հայաստանի վուլկանիզմի արեալ բնույթը վկայում է այն մասին, որ այստեղ առաջացած ճեղքվածքները, որոնք հեշտացրել են մագմայի երկրի մակերևույթին հասնելը, պարբերաբար բացվել ու փակվել են և կայուն ուղղություն չեն ունեցել: Նրանք կապված են եղել Հայկական սարահարթի կենտրոնական մարզերի հետ, որոնք ամբողջ չորրորդական ժամանակաշրջանի ընթացքում ենթարկվել են կամարածև բարձրացումների, մասնատվելով հավանաբար առանձին ուռուցքների:

Լավայի հեղեղները գետային հովիտներում կապված են տեղաբանների մակերևույթի հետ և ընկած են գետաքարերի վրա, որից կարելի է եզրակացնել, որ լավայի հեղեղների առաջացումները տեղի են ունեցել էրոզիայի բազմիցս վերանորոգվող առանձին ցիկլերի վերջում:

Ամբողջ մարզի կրկնվող բարձրացումների մասնահատումը մի շարք առանձին ուռուցքների, հավանաբար, անդրադարձել է և այն տեկտոնական ճեղքվածքների բաշխման վրա, որոնք առաջացել էին առանձին ու-

առցքներում, երբ նրանց բարձրացման ժամանակ երկրի կեղևի լարվածու-
թյունն աճում էր ընդհուպ մինչև խզումների առաջացումը:

A. N. Zavaritsky

Some features of quaternary volcanism of Armenia

Summary

The whole nature of Armenia speaks for its volcanic past, and all its physico-geographical elements—for the volcanic eruptions which took place on its territory in the recent past.

The study of the geological structure of Armenia has shown that the volcanic activity proceeded on its territory beginning from the Lower Palaeozoic era and, after an interval in Devon-Trias, it violently broke out in the Jurassic, Upper Cretaceous and Palaeogene periods. Furthermore, the last manifestations of volcanic activity were displayed already in the Quaternary period when the relief had already been formed, the river system existed and it is quite probable that the last eruptions of this period proceeded at the time when man had already appeared here. The lava flows, volcanic cones, which have perfectly preserved their original form, the products of eruptions, which hardly changed their original character, all that permit to make a thorough study of the manifestations of the internal forces of the earth and reveal the causes of the peculiarities of volcanic processes in Transcaucasia.

The products of volcanic activity of the Quaternary period occupy a vast area in Armenia and are represented both, by many lava flows and accumulations of ejected loose material, which later on turned into volcanic tuffs. The number of eruptive centres is found to be over 150. The indicated products of volcanic eruptions of the Quaternary period lie in a comparatively thinner coating (upto 50—100 m) over more ancient, for the most part volcanic formations, not infrequently expanding in accordance with the relief form far down the channels of the river valleys.

All the products of effusive activity of the Quaternary volcanoes of Armenia are found to belong to the family of andesito-basalts in the broad sense of the word, while the products of explosive activity are represented by acidic facies—tuffs and pumices of trachyte-dacite composition. This diversity is to be explained by the difference between two cardinal properties of the magma—its viscosity and explosiveness, which are associated with a set of other peculiarities of the magma, first of all, with the composition of its silicate part and gas content dissolved in it; the latter being the chief moving force in volcanic eruptions. The dissolubility of the gases is dependent, as it is generally known, on the pressure, which in its turn is connected with geological conditions under which the magmatic process develops, resulting in the volcanic eruptions of this or that type (Hawaiian, Strombolian, Vulcanian, Baidatsanian, Etna-Vesuvian, Peléan, Plinian type and others).

The character of lava outflows in Armenia quite definitely denotes

that they were formed during eruptions of Strombolian type, which is characterised by the magma possessing relatively greater mobility; owing to more considerable (as regards the Hawaiian type) viscosity of the lava, the escape of the gases is not tranquil but with more or less violent explosions. The accumulations of slags form cones with craters. The formation of the tuff-accumulations is conditioned by explosions of much greater force, probably of Plinian type. More acid composition of the tuffs (dacitic) is the result of the differentiation of one common main magma called forth by various physicochemical causes, exceptional examples of which presents the classical volcano Vesuvius with its Somma. But the latter lavas and tuffs likewise differ in their composition the tuffs being more acid, approaching trachytes and rhyolites; whereas the lavas are represented by tephrites and vesuvites. The change of the rocks is dependent on the gravitational differentiation which, in the upper portions, results in the accumulation of explosive, more acid magma, the explosions of which have turned it into ash.

While Vesuvius is the volcano of the central type, in Armenia we have many lava outflows characteristic of the volcanism called areal or „multi-vented“ (Tyrrel); this type of volcanism Stübel calls „Puy“ pointing to the volcanoes of Auvergne as a classical example of this type.

In the regions of areal volcanism there are formed no distinctly expressed great volcanic constructions, which occur in volcanoes of the central type, and the main features of the relief of these regions are created not by volcanism but by tectonics; but, big volcanoes sometimes originate on the outskirts of such regions. Consequently, a suggestion may be advanced whether Great Ararat is a big marginal volcano connected with those of Aghmaghan, Alaghez and others.

The areal character of the volcanism in Armenia indicates that here the originated fissures, facilitating the magma to reach the surface of the earth, periodically appeared and closed; they were stationary in no direction and occurred in the central part of Armenian highlands, which suffered within the Quaternary period a dome-shaped upheaval, the latter probably being disintegrated into separate swellings.

The lava flows in the river valleys are found to occur on the surface of the terraces overlying the gravels; from this we can infer that the ejections of lava flows proceeded in the end of separate repeatedly resumed cycles of erosion.

The dissection of the whole territory of recurrent upheavals into a number of swellings was probably also told upon the distribution of those tectonic fissures which originated in some swellings, when the tensions in the earth crust during these upheavals increased prior to the formation of the ruptures.

ГЕОЛОГИЯ

А. А. Габриелян

Новые данные по колебаниям уровня озера Севан

С целью разрешения некоторых практических задач летом 1942 года водно-энергетическим сектором Армянского филиала Академии Наук СССР была организована специальная экспедиция для изучения возможных колебаний уровня оз. Севан.

Для получения более точных данных относительно вековых, годовых и суточных колебаний и составления возможного прогноза уровней на ближайшее время нужно было также изучить колебания уровня озера в геологическое время. В процессе наших непродолжительных полевых работ нам удалось собрать некоторые новые данные, дополняющие и уточняющие существовавшие ранее взгляды на причины, вызывающие колебания уровня озера в четвертичное время.

Следами колебаний уровня оз. Севан являются озерные, а также речные террасы, встречающиеся на различных отметках (от 2—3 м до 180 м) над современным уровнем озера.

Все террасы побережья оз. Севан можно разделить на две группы:

а) террасы, имеющие сравнительно низкие отметки (до 60 м над ур. озера), происхождение которых связано с колебаниями уровня воды озера, обусловленными в свою очередь климатическими изменениями, а также излияниями лав, запрудивших озеро в районе г. Севан—сел. Чирчир;

б) террасы более высоких отметок (от 60 до 180 м), происхождение которых связано с тектоническими движениями, происходившими в бассейне озера.

Озерные террасы первой группы встречены нами во многих пунктах, почти по всему побережью озера. Они подразделяются на серии террас высотой до 5 м, от 5 до 25 м, от 25 до 35 м и от 35 до 60 м.

Террасы относительной высоты до 5 м встречаются в следующих пунктах:

1. На берегу озера у г. Севан, против водонапорной башни первого поселка Севанстрой. Отметка верхнего вала = 1918,29, т. е. 3,11 м над ур. озера;

2. у дороги Севан—Цамакаберт, у временного канала из озера в р. Зангу; здесь озерный галечник имеет мощность до 3 м, отметка 1919,35 (4 м над ур. озера);

3. у кладбища сел. Цамакаберт; здесь галечник смешан с вулканическими песками и пеплами; отметка 1919,02 (3,67 м).

4. между с. с. Цамакаберт и Чибухлы, у моста шосс. дороги вблизи берега озера, на отметке 2,90 м над уровнем озера;

5. у сел. Чибухлы, на берегу, около поворота дороги, ведущей от сел. Чибухлы к сел. Шорджа. Здесь озерные террасы на сравнительно большом протяжении образуют 5 валообразных гряд, разделенных неглубокими понижениями;

6. между селениями Чибухлы и Тохлуджа, на берегу озера у первой зимовки, на отметке 3,69 м (над ур. озера);

7. между с. с. Чибухлы и Тохлуджа (ближе к Тохлудже), на отметке 3,65 м, на эоценовых туфогенных породах имеются следы размыва озерной водой;

8. между с. с. Алучалу и Цовинар, на отметке 4,59 м;

9. между Сарыкаинским обрывом и пристанью Норадуз, на отметке 3,72 м.

Террасы относительной высоты в 5—25 м встречены в следующих пунктах:

1) у сел. Ордаклу, у камней с Урартской надписью, на отметке 5,38 м;

2) не доходя до устья р. Тохлуджа, на Гюнейском берегу, на отметке 10,65 м;

3) у кладбища сел. Надеждино, на отметке 11,62 м;

4) между с. с. Памбак и Саданахач, по берегу озера тянется довольно широкая полоса озерных галечников и песков с отметкой 21,59 м;

5) южнее сел. Джил, на берегу озера, на отметке 7,99 м;

6) юго-западнее сел. Бабаджан-Дараси, на берегу озера, озерные террасы имеют следующие относительные высоты: 3,79, 8,17, 15,99, 25,60 м;

7) на Адатапинском мысу озерные галечники образуют до 10 валоподобных возвышенностей, отделяющихся более широкими интервалами, с низкими отметками; относительные высоты их следующие: 0,32, 0,64, 1,33, 1,62, 2,60, 2,77, 3,61, 4,09, 5,31 и 7,36 м.

Террасы относительной высоты в 25—35 м встречаются:

1. к 3 от сел. Надеждино, на южном склоне г. Кара-Гюней, на отметке 34,75 м;

2. восточнее сел. Надеждино, на западном склоне г. Адатапа, на отметке 32,26 м.

Террасы четвертой серии (35—60 м) встречены нами у сел. Кошабулаг, на высоте около 50—60 м, у Курухараба (между сел. Еранос и г. Нор-Баязет), на высоте около 55 м и у сел. Вагашен (около районного центра Мартуни, на высоте около 40 м).

Кроме вышеперечисленных следов более высокого стояния уровня озера, имеются следы более низкого, чем современное стояние. Так, например, А. П. Соколов указывает на наличие озерных галечников ниже уровня озера, под толщей базальтов в районе г. Севан. По данным геолога П. М. Саркисяна, в районе торфяного месторождения у Басаргечара, под торфяной залежью ниже уровня озера имеются озерные пески, глины и галечники.

Л. В. Арнольди также указывает на наличие в южной прибрежной полосе галечников, залегающих на глубине 6—8 м, всегда без непосредственной связи с береговой линией.

Кроме вышеперечисленных древних озерных террас, имеются и следы колебаний уровня, происходивших в историческую эпоху.

Е. С. Марков делит колебания уровня озера в историческую эпоху на суточные, годовые и вековые. Средняя годовая амплитуда за время с 1896 по 1907 г. равна 59 см. Причиной годовых колебаний уровня озера являются периодические изменения климатических факторов в течение года.

Е. С. Марков многочисленными фактами как собственных наблюдений, так и на основании наблюдений других исследователей доказывает также вековые колебания уровня оз. Севан. На основании многочисленных сведений о движении уровня Севана с начала прошлого столетия он устанавливает следующие периоды высокого и низкого стояния уровня озера:

Максимум	1810—1814 г.
Минимум	около—1820 г.
Максимум	—1830 г.
Минимум	—1832 г.
Максимум	—1860 г.
Минимум	—1885 г.
Максимум	—1910 г.

Продолжительность периодов повышения и понижения уровня колеблется в пределах между 7 и 25 годами.

Амплитуда этих колебаний изменяется очень мало и держится в пределах 2—3 м.

Было сделано много попыток для объяснения причин вековых колебаний уровня оз. Севан. Высказывалось предположение о подземном соединении его с другими большими озерами Армении; делались затем догадки о периодическом появлении на дне озера новых ключей, о временном исчезновении (засорении) их и через известный промежуток времени возобновлении их деятельности. Пытались также явления колебания уровня Севана поставить в связь с теорией Е. Брюкнера о периодических изменениях климата и чередовании более влажных холодных периодов его с более теплыми и сухими. Привлекали даже гипотезу Корен'а о колебаниях земного климата в зависимости от количества солнечных пятен и др.

Была сделана также попытка объяснить колебания уровня озера сейсмическими явлениями.

По Е. С. Маркову, причиной колебания уровня Севана, как и других озер, являются не местные поднятия и опускания суши, как результат сейсмических явлений, а климатические изменения, захватывающие обширные пространства земной поверхности, причем температура воздуха играет в данном случае не меньшую роль, чем осадки. При сильном увеличении годового количества осадков и одновременном понижении среднегодовой температуры следует ожидать повышения уровня озера и обратно—при незначительном количестве осадков и высокой температуре воздуха—понижения горизонта воды.

Следует отметить быстрое понижение уровня озера в настоящее время, вследствие искусственного вывода воды в р. Зангу. Так, например, по данным Севанской гидрометеорологической станции, уровень озера на 10-е августа 1942 г. имел отметку 1915,36 м, а 22 сентября того же года 1915,18 м. Таким образом, в течение 42 дней уровень воды опустился на 18 см, т. е. почти на 0,5 см в день.

Мы уже отметили, что вышеприведенные годовые и вековые колебания уровня озера всецело зависят от изменений климатических условий местности. Что же касается причин, обусловивших поднятие уровня озера на 25, 35, 60 м над современным уровнем, то надо обратить внимание, как это отмечает академик К. Н. Паффенгольц, на тот факт, что южный и юго-западный берега озера сложены четвертичными лавами, на некоторых участках берега довольно далеко и глубоко спускающимися под уровень озера. По всей вероятности, повышение уровня озера произошло за счет объема лавы, затекшей в озеро.

Перейдем теперь к озерным террасам второй группы, т. е. к террасам, имеющим относительные отметки от 60 до 180 м над современным уровнем озера.

Такие террасы встречены нами в следующих пунктах:

1. на вершине круто, почти вертикально обрывающегося к озеру гребня, между сел. Надеждино и устьем р. Тохлуджа; здесь галечники озерного происхождения залегают на весьма сильно и неравномерно дислоцированных туфогенных и порфиритовых породах эоцена. Они имеют следующие относительные отметки: 1-я терраса—72,73 м и 2-я терраса—107,70 м над уровнем озера;

2) юго-западнее сел. Памбак; здесь целые холмы сплошь сложены галечниками и валунами. Они имеют следующие отметки: 84,4 м, у кладбища, севернее селения, 101,6 м, 167,15 м.

Диаметр отдельных валунов достигает иногда 1 м.

Повидимому, эти террасы речного происхождения (древняя мощная река Памбак), так как отдельные валуны и гальки состоят главным образом из различных интрузивных пород габбро-периодо-

титовой формации, которые здесь, на месте развития описанных террас, не обнажаются, а проявляются несколько километров севернее и западнее сел. Памбак.

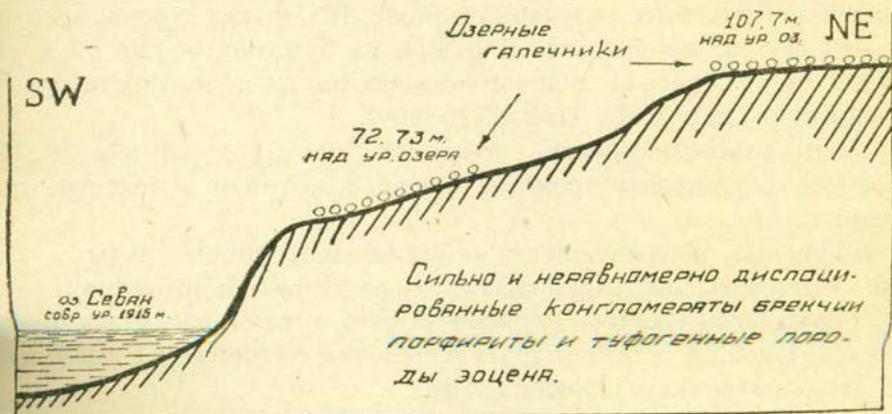


Рис. 1. Схематический профиль побережья оз. Севан между с. с. Надеждино и Тохлуджа.

Сравнительно редко встречаются валуны и гальки, имеющие состав коренных осадочных пород, слагающих склоны ущелья р. Памбак, на которых залегают указанные террасы.

Речные террасы р. Памбак указывают на значительные колебания уровня озера, так как их высокое расположение есть результат понижения базиса эрозии—в данном случае оз. Севан.

Вышеуказанные валуны и галечники широко распространены и на правом склоне ущелья р. Памбак, севернее сел. Памбак, а также севернее дороги, ведущей от этого селения к сел. Караван-сарай;

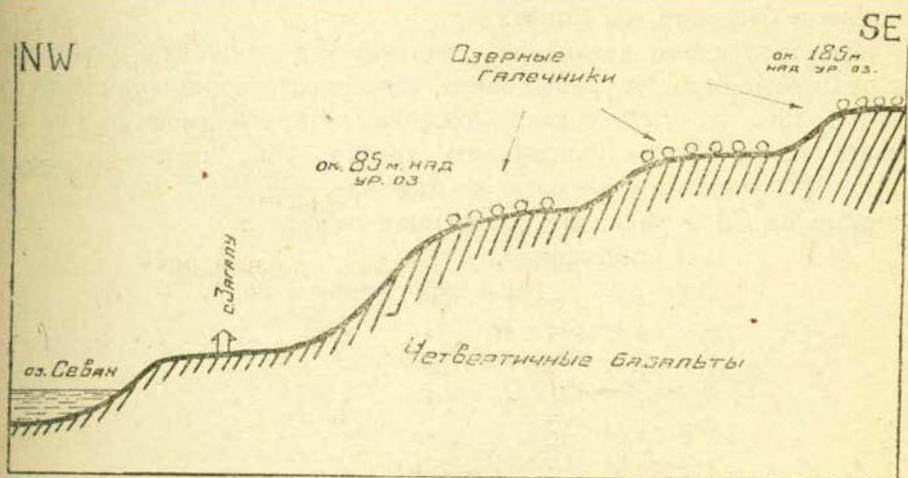


Рис. 2. Схематический профиль побережья оз. Севан у сел. Загалу.

3) у триангуляционного пункта, южнее сел. Загалу; здесь большая площадка андезито-базальтовых четвертичных лав типа В (по К. Н. Паффенгольцу) покрыта мелкими озерными гальками. Самая высокая отметка этих галечников около 185 м над уровнем озера;

4) наконец, южнее сел. Мартуни, на отметке около 90 м над уровнем озера. Здесь галечники встречаются на поверхности андезитов олигоцена (по К. Н. Паффенгольцу).

Такие резкие изменения положения уровня озера, как 80, 100, 180 м над современным уровнем, могли произойти вследствие трех причин:

Во-первых, от уменьшения и увеличения объема воды в бассейне, во-вторых, от запруживания озера лавовыми потоками в районе г. Севан—сел. Чирчир, а также за счет объема массы лав, излившихся в озеро, и, в третьих, от изменения соотношений высот прилежащего материка и уровня озера.

Теперь посмотрим, какому именно из перечисленных факторов обязано образование вышеуказанных террас.

Первая причина обуславливается, главным образом, климатическими факторами, которые в данном случае должны отойти на весьма второстепенный план, так как было бы совершенно невероятным допустить исчезновение, т. е. испарение громадных водных масс толщиной в 100—180 м.

Повышение уровня озера за счет массы лав, излившейся в озеро, а также преградившей путь истоку воды из озера в районе Чирчир, может достигнуть максимум 50—60 м над уровнем, потому что максимальная мощность лавовых потоков в этом районе, по литературным данным, не превышает 40—50 м.

Было бы более естественным объяснить такие резкие колебания уровня озера вертикальными движениями земной коры, происшедшими в бассейне оз. Севан.

При объяснении характера вертикальных движений, обусловивших различные стояния уровня озера, надо обратить внимание на то обстоятельство, что высоко расположенные террасы имеются и на северо-восточном склоне Гюнейского хребта. Так, например, А. П. Демехин (2) указывает террасы р. Акстафа, в районе Дилижана, обращенные на СЗ и имеющие следующие отметки:

1-я—пойменная,			
2-я—2,5	м	над уровнем реки,	
3-я—10—15	м	”	”
4-я—25—40	м	”	”
5-я—50—80	м	”	”
6-я—100—120	м	”	”
7-я—140—190	м	”	”
8-я—410—460	м	”	”

Данные факты говорят о том, что здесь мы имеем дело не

только с опусканием самого бассейна озера, но и с поднятием Гюнейского и Шагдагского хребтов.

Образование вышеуказанных высоких террас тесно связано с происхождением бассейна оз. Севан, почему считаю необходимым кратко остановиться на этом вопросе.

Интересное геологическое строение Севанского бассейна и чрезвычайно красивый внешний вид самого озера привлекало внимание многих исследователей и путешественников. В числе прочих вопросов, связанных с озером, посещавших его лиц интересовало и происхождение озера. Но, несмотря на это, до сего времени в литературе нет единого мнения по этому вопросу.

Для разрешения его необходимо произвести не только детальное геологическое обследование самого бассейна, но также и в такой же степени необходимо знать тектонику и историю геологического развития как Армении, так и смежных с ней районов Кавказа. Я не претендую на разрешение такого сложного вопроса, но все же считаю необходимым поделиться своими наблюдениями, сделанными за время моего весьма непродолжительного пребывания на озере с упомянутой выше экспедицией.

Мнения исследователей по вопросу о происхождении оз. Севан в основном делятся на три группы.

1. Некоторые исследователи относят оз. Севан к типу кратерных озер.

2. Другие считают его плотинным, образовавшимся подпрудой древней эрозионной долины потоками лав.

3. Наконец, согласно мнению остальных, образование оз. Севан в основном обязано вертикальным движениям земной коры, а лавовые запруды играли второстепенную роль.

Некоторые фактические данные, полученные нами во время полевых наблюдений, говорят в пользу мнений третьей группы исследователей, т. е. в пользу тектонического происхождения озера.

Таковыми данными являются:

1. Высоко расположенные над современным уровнем озера озерные и речные террасы в районе между с. с. Тохлуджа и Надеждино (на отметках 72,73 м и 107,7 м), у сел. Памбак (84,101 м), южнее сел. Загалу (ок. 180 м) и у сел. Мартуни.

Как уже было отмечено при описании озерных террас, эти последние могли образоваться только тектоническим путем, т. е. путем опускания самого озера или поднятия окружающих его хребтов. Лавовые же запруды не могли поднять уровень воды озера на указанные отметки, поскольку мощность лав в районе г. Севан, где образовалась запруда, не превышает, по данным различных авторов, 50—60 м.

2) Террасы р. Акстафа, в районе Дилижана, на отметках 40, 80, 100, 190, 460 м над современным уровнем р. Акстафа, по данным А. П. Демехина.

Наличие указанных террас в районе Дилижана вместе с вышеотмеченными террасами на южном склоне Гюнейского и Шахдагского хребтов указывает на поднятие Гюнейского и Шахдагского хребтов в сравнительно недавнее (в геологическом смысле) время.

3) Развитие чрезвычайно сильно и неравномерно дислоцированных туфогенных пород, порфиритов и брекчий (повидимому тектонического происхождения) на Гюнейском берегу, особенно на участке от устья р. Тохлуджа и до сел. Надеждино.

Перечисленные породы так сильно дислоцированы, что невозможно замерить элементы залегания слоев, так как их простирание и падение изменяются через каждые 10—15 м. Интересно отметить, что аналогичные брекчии и конгломераты обнажаются на мысе „Три шишки“ и на южной стороне Адатапинского мыса на расстоянии около 0,5 км от предыдущего пункта. Повидимому, здесь мы имеем дело не только с вертикальным, но и с горизонтальными движениями (т. е. со сдвигом) земной коры на этом участке. Выходы интрузивных пород на Адатапинском мысу и западнее сел. Надеждино, вероятно, связаны с указанной линией разлома.

4) С этим (третьим) пунктом тесно связаны круто падающие, иногда почти отвесные скалы Гюнейского берега.

5) Трещинные излияния андезито-базальтовых лав и рядовое расположение вулканических конусов на югозападном участке бассейна, т. е. на северном склоне Агмаганского хребта, ясно указывают на направление линий разломов.

6) Выход порфиритов Гюнейского типа у шосс. дороги Ереван—Севан в 4 км от г. Севан, на отметке „943“, указывает на то, что порфиритовая и туфогенная толщи Гюнейского берега не кончаются где-то в р-не г. Севан (сел. Чирчир), а продолжают далеко на Ю под потоками андезито-базальтовых лав.

Приходится предполагать, что порфириты высот „943“ в тектоническом отношении составляют южное опущенное крыло более общей и сложной антиклинальной складки, северным крылом которой является Гюнейский хребет. Иначе невозможно объяснить такое громадное различие отметок между порфиритами высоты „943“ и Гюнейского хребта при таком сравнительно небольшом расстоянии.

Тектоническое происхождение Севанской котловины не находится в противоречии с общим палеогеографическим развитием Армянского нагорья в третичную и четвертичную эпохи.

Армения, как часть общего Средиземноморского орогена, в конце третичной и в начале четвертичной эпохи, после складчатости испытывала интенсивные поднятия, которые сопровождалась разломами и разрывами, вследствие чего она разбивалась на отдельные опущенные и приподнятые участки.

Интенсивная вулканическая деятельность в указанные эпохи была в большинстве случаев связана с отмеченными линиями разрывов. Ею полностью и объясняются такие сильные вертикальные

движения, потому что сбросы сравнительно большой амплитуды и значительного простираения являются проводниками магмы из глубины земли на дневную поверхность.

Нахожу, что прав С. С. Кузнецов, когда он пишет:

„Если в условиях древних континентальных щитов морфология ничего не говорит о тектонике, то в условиях орогенов, в условиях молодых складчатых гор, лик земли нередко может говорить об особенностях глубинного строения. Морфология севанских побережий предсказывает, что территория, ныне занятая андезитобазальтовым покровом, является опущенной областью“.¹

Исходя из этого и сознавая роль морфологии в вопросе познания тектоники данного участка, придется предполагать, что Севанская впадина не ограничивается территорией, занятой сейчас водным бассейном, а продолжается далеко на ЮЗ по течению р. Занги, вдоль подножий Памбакского хребта.

Еще в 1854 г. Нешель (Nöschel) считал, что бассейн оз. Севан является частью бассейна р. Занги.

В 1933 г. проф. В. В. Богачев также отметил сходство между Севанской котловиной и участком южного подножья Памбакского хребта. По его мнению, с южной стороны Памбакского хребта имеется обширное опущенное поле; в южных цепях Памбакского хребта улавливаются черты сходства с хребтом Шахдага, Гюнейского берега и опущенное поле аналогично котловине Севана.

Действительно, идя вверх по течению р. Занги от с. с. Рндамал и Нижние Ахты до оз. Севан, бросается в глаза сходство Севанской котловины с указанным участком. Такое сходство намечается как в морфологическом, так и в геологическом отношении. Оба участка с С окаймлены высокими горными цепями, сложенными сходными породами, с южной стороны они сложены потоками четвертичных лав. В обоих случаях котловина имеет общий наклон с О на С, опускающийся участок как бы уходит под Памбакский и Шахдагский хребты, в которых местами имеются надвиги с С на Ю.

Примечание акад. К. Н. Паффенгольца.

Подобные крупные передвижки вдоль бортов Севанской котловины, естественно, должны были бы фиксироваться в соответствующих отложениях в виде различной амплитуды разломов; но последние на существующих геологических картах как работников вышеупомянутой экспедиции АН СССР, так и позднейших исследователей нигде не отмечены.

Поэтому, в вопросе о происхождении оз. Севан окончательного мнения вынесено пока быть не может. Требуется дальнейшее накопление фактов, причем в первую очередь необходимо тщательное разделение озерных и речных террас и проведение, в связи с

¹ С. С. Кузнецов—Геология сев. вост. побережья оз. Гокча. Научные результаты экспедиции 1927 г., ч. 1, стр. 89.

этими данными, глубокого анализа соответствующих палеогеографических схем не только для котловины Севана, но и бассейна р. Маман-чай.

Институт Геологических Наук
АН. Арм. ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. *Budet Anten*, Die Entstehung des Goktscha-Sees. Peterm. Mitt., 1926, Н. 1—2, S. 20—21. Реферат А. А. Григорьева, Журн. „Природа“, № 7—8, стр. 108. 1926 г.
2. *Демехин А. П.* Геологический очерк р-на гор. Дилижана. Рукопись, фонд ИИН АН Арм. ССР. 1939 г.
3. *Кузнецов С. С.* Происхождение озера Гокчи. „Природа“, № 7—8, стр. 744—746, 1928 г.
4. *Кузнецов С. С.* О некоторых геоморфологических чертах побережья оз. Севан. Изв. АН СССР. IV ч., 1930 г.
5. *Кузнецов С. С.* О гидрогеологии бассейна озера Севан. Бассейн оз. Севан (Гокча), т. III, вып. 1. 1930 г.
6. *Ляйстер А. Ф.* К вопросу о происхождении озера Гокчи. Изв. Кавк. отд. русского Географического общ-ва, т. XXI, стр. 14. 357—368. 1911—1912 г. г.
7. *Ляйстер А. Ф.* Колебания уровня оз. Гокчи. Памятная книжка Эриванской губернии на 1914 г., стр. 23—29, Эривань, 1914 г. и „Кавказ“ № 12 1912 г.
8. *Марков Е. С.* Озеро Гокча. Географическое описание озера, ч. 1. Географ. фич. отд. Зем. улучшения и Землеустройства, СПб. 1911.
9. *Паффенгольц К. Н.* Бассейн озера Гокча (Севан). Геологический очерк. Труды Всесоюз. геолого-разведочн. объединения, НКТП СССР, вып. 219. 1934 г.
10. Сводка естественно-исторических данных о бассейне озера Севан. Бассейн оз. Севан (Гокча), т. III, вып. 2, стр. 9—26. 1933 г.

Ա. Ա. Գաբրիելյան

ՆՈՐ ՏՎՅԱԼՆԵՐ ՍԵՎԱՆԱ ԼՃԻ ՄԱԿԱՐԴԱԿԻ ՏՏՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Սևանա լճի մակարդակի տատանման հետքերն են համարվում նրա ափերում գտնվող լճային, ինչպես նաև գետային տեղրասաները, որոնք գտնվում են լճի ափամյան մակարդակից զանազան բարձրությունների վրա (2—3 մետրից մինչև 180 մետր):

2. Սևանա լճի ափերում գտնվող բոլոր տեղրասաները կարելի է բաժանել 2 խմբի.

ա) Տեղրասաներ, որոնք ունեն համեմատաբար փոքր բարձրություն (լճի ափամյան մակարդակից մինչև 60 մ բարձր), որոնց առաջացումը կապված է լճի մակարդակի տատանումների հետ, կախված կլիմայական պայմաններից, ինչպես նաև լավայի արգելափակումից Սևան քաղաքի շրջանում:

բ) Ավելի բարձր տեղրասաներ (60-ից մինչև 180 մ), որոնց առաջացումը կապված է լճի ուայնում տեղի ունեցած տեկտոնական շարժումների հետ:

3. Առաջին խմբի տեղաբանները հանդիպում են լճի զրեթե ամբողջ փերով. երկրորդ խմբի տեղաբանները հանդիպում են հետևյալ վայրերում.

ա) Թոխլուջա և Շորժա (Նաղեժգիւն) գյուղերի միջև 72,73 մ և 07,7 մ. բարձրությունների վրա:

բ) Փամբակ գյուղից հարավ-արևմուտք, 84,39, 101,57 և 167,15 մ բարձրությունների վրա:

գ) Չաղալու գյուղից հարավ, Եռանկյունաչափական կետի մոտ 80 մ բարձրության վրա և այլ վայրերում:

4. Մի շարք փաստական ավյալներ խոսում են Սևանա լճի ավազանի սկզբնական ծաղման օգտին՝ Այդպիսի փաստեր են համարվում՝

ա) վերը նշած բարձր տեղաբանները, որոնց առաջացումը կարող է լինել ունեցած լինել միայն սկզբնական ճանապարհով.

բ) լճի ավերում ուժեղ և անհամաչափ կերպով դիտարկացված բրեկիաների կոնգլոմերատների և տուֆոզեն ապսոսների ներկայությունը, որոնք որոշակի կերպով ցույց են տալիս այդ ուղղությամբ տարածվող սկզբնական դժերի ուղղությունը:

գ) անդեղիտո-բազալտային լավաների ճեղքվածքային ժայթքումները և հրաբխային կոնուսների շարքերով դասավորված լինելը լճի հարավ-արևմտյան ափերի երկարությամբ, նույնպես ցույց են տալիս այդ ուղղություններով տարածվող սկզբնական դժերի ուղղությունները և այլ լի շարք փաստեր:

A. A. Gabrielyan

New evidence on oscillations of Sevan lake level

Summary

The presence of lake (as well as river) terraces at marks 25, 35, 0, 80, 100, 180 m above the present level of the lake leaves no doubt. Whatever that the level of the lake Sevan underwent considerable vertical oscillations not only in historical but also in Geological time.

Variations in the level of the lake at 25, 35, 60, 80, 100, 180 m above the present one took place mainly owing to two causes. The rise of the lake level to 25, 35, 60 m above the usual lake level took place owing to lava dams in the region of the city Sevan as well as at the expense of the lava volume flown into the lake.

The formation of terraces of higher marks (80, 100, 180 m) may be explained by vertical movement of the earth crust taking place in the basin of the lake Sevan and, most likely, expressing itself in the elevation of Guinei and Shahdagh ranges.

ГЕОЛОГИЯ

Ю. А. АРАПОВ

**К петрографии сиенито-диоритов в районе горы Каладаш
(Армения)**

Введение

Летом 1937 г. автором был посещен район горы Каладаш в Мегринском районе Армянской ССР. В течение кратковременной экскурсии в этом районе автором были осмотрены интрузивные породы этой части Конгур-Алангезского плутона, представленные сиенито-диоритами, диоритами, габбро-диоритами, габбро, пироксенитами, магнетитовыми оливинитами и другими породами, изучение взаимоотношений которых позволяет предполагать, что все они являются продуктами дифференциации единой магмы, обусловленной, вероятно, ассимиляцией боковых пород. Краткому описанию этих пород и их взаимоотношениям посвящена настоящая статья.

I. Краткое описание геологического строения района

В геологическом строении описываемой части Южной Армении принимает участие крупный Конгур-Алангезский интрузив, занимающий в пределах СССР площадь свыше 1000 кв. км и продолжающийся далее в Иран, где он слагает значительную часть Карадага и вулканогенно-осадочные породы палеозойского, мезозойского и кайнозойского возрастов, прорываемые этим интрузивом. Возраст интрузива определяется тем, что он прорывает все породы, вплоть до верхнего эоцена и перекрывается отложениями миоцена.

Конгур-Алангезский интрузив представляет собой сложный плутон, в составе которого принимают участие граниты, гранодиориты, монзониты, сиенито-диориты, сиениты, нефелиновые сиениты, диориты, габбро-диориты, габбро, пироксениты и другие породы. Изучение взаимоотношений этих пород в отдельных частях плутона показало, что в его формировании имело место несколько последовательных фаз интрузивной деятельности, связанных, повидимому, с процессом дифференциации в едином магматическом очаге.

Мы не останавливаемся здесь на подробном описании пород, слагающих интрузив, и на их возрастном соотношении, отсылая ин-

тересующихся к соответствующим работам В. Г. Грушевого (3), С. А. Мовсесяна (9) и других исследователей (2, 8, 10).

Объектом исследования автора являлся лишь небольшой восточный участок интрузива, расположенный близ г. Каладаш, в районе верховьев р.р. Гяров и Алдара (Малев).

Преобладающими являются здесь интрузивные породы, представленные довольно сложным комплексом, среди которого преобладают сиенито-диориты и диориты. Вмещающая интрузию толща представлена, в описываемом районе, довольно крупными участками вулканогенных и осадочных пород кровли, погруженных в интрузивные породы и еще не смытых эрозией. Наиболее крупными из этих участков кровли являются вулканогенные породы и известняки г. Чихновар и вулканогенные породы, слагающие вершину г. Каладаш. Кроме того, в описываемом районе наблюдается ряд более мелких участков вулканогенных пород и известняков, заключенных в интрузивные породы, а также ряд мелких и крупных ксенолитов, тех же вмещающих пород. В связи с описываемой особенностью строения района мы можем предполагать, что в настоящее время, в данном участке, обнажена лишь апикальная часть интрузива, большая часть кровли которого лишь недавно была смыта эрозией.

Интрузивные породы отличаются довольно пестрым составом и представлены сиенито-диоритами и диоритами, среди которых наблюдается ряд более меланократовых шлиров и выделений, размеры которых колеблются от нескольких сантиметров поперечного сечения до интрузивных тел размером до 0,5—1 км поперечного сечения.

Изучение этих основных пород под микроскопом показало, что они представлены габбро-диоритами, габбро-сиенитами, габбро, плагиоклазитами, пироксенитами и габбро-пироксенитами и даже магнетитовыми оливинитами. Кроме этих, более меланократовых пород в составе интрузива принимают меньшее участие лейкократовые сиениты и жильные дериваты интрузивных пород, представленные диоритами и сиенит-аплитами.

Наряду с меланократовыми шлирами в интрузиве наблюдается ряд более лейкократовых шлиров, состоящих из преобладающего известково-натриевого полевого шпата с небольшим количеством цветного минерала. Наконец, пестрота состава интрузива усложняется тем, что более крупнозернистые разновидности пород нередко сменяются более мелкозернистыми, которые вскоре снова сменяются крупнозернистыми.

Изучение взаимоотношений более меланократовых и более лейкократовых пород дает довольно пеструю картину. В большинстве случаев меланократовые породы образуют отчетливые шлиры среди сиенито-диоритов, причем граница между ними и более лейкократовыми породами постепенная. Довольно часто эти шлиры и значительные скопления меланократовых интрузивных пород секутся дайками диорита и сиенит-аплита. Наряду с этим, среди более лейкократо-

вых сиенитов наблюдаются отчетливые жилкообразные выделения основных пород, вытянутые в одном направлении, причем контакты между обоими породами резкие.

В более крупных массивах основных пород иногда наблюдаются скопления и жилки магнетита, мощность которых колеблется от 1—2 до 20—30 сантиметров. Иногда в породе наблюдается ряд параллельных магнетитовых жилок, в связи с чем порода приобретает полосчатое строение; последнее проявляется также нередко в чередовании то более лейкократовых, то более меланократовых пород.

Меланократовые шлиры также отчетливо секутся дайками сиенит-аплитов. Нередко плагиоклазовые породы образуют лейкократовые шлиры среди меланократовых пироксенитов.

В отдельных возвышенных участках, а также вблизи выходов вулканогенно-осадочных пород кровли, сиенито-диориты и диориты отчетливо перекрываются лейкократовыми сиенитами или сиенит-аплитами. Нередко эти лейкократовые породы отчетливо сгнейсованы.

Они обычно значительно более мелкозернисты, чем сиенито-диориты и диориты, слагающие главное тело интрузии, и нередко обладают порфириновидным строением. На основании этих взаимоотношений можно предполагать, что они представляют краевую фацию интрузива, сложенного более крупнозернистыми сиенито-диоритами и диоритами, а также основными и ультра-основными породами.

Наблюдения над взаимоотношением основных и ультра-основных пород с сиенито-диоритами и диоритами показывают, что в ряде случаев первые представляют собой шлиры во вторых породах. Это особенно отчетливо видно в случае более мелких скоплений меланократовых пород, в которых часто переход от более меланократовых к более лейкократовым породам незаметен. Наряду с этим, в ряде других случаев, граница между меланократовыми и лейкократовыми породами резкая и основные и ультра-основные породы образуют жилкообразные скопления, секущие сиенито-диориты и диориты. Одновременно с этим наблюдаются и обратные соотношения, т. е. жилы более лейкократовых сиенито-диоритов в основных породах. Подобная картина сложного взаимоотношения пород особенно отчетлива в случае более мелких скоплений основных пород и менее ясна в тех участках, где развиты крупные скопления основных и ультра-основных пород размером до 1 км в поперечном сечении. Именно в этих, более крупных основных интрузивных телах наблюдаются шлиры и дайки своеобразных плагиоклазовых пород и описанные выше скопления жилок магнетита.

II. Петрографическое описание пород

А. Породы главного тела интрузива

1. *Сиенито-диориты и диориты.* Эти породы слагают, как уже отмечалось, главное тело интрузива. Макроскопически они неразличимы друг от друга и, повидимому, дают незаметные переходы в описыва-

емой части Конгур-Алангезского интрузива. Кроме того, они проявляют много сходства и в минералогическом составе, различаясь лишь преимущественно по количественному соотношению слагающих минералов (присутствие значительного количества калиевого полевого шпата в сиенито-диоритах). Поэтому, в целях избежания повторов при описании пород, мы их описываем вместе.

Макроскопически они представляют собой средне- или крупнозернистые породы с отчетливо различаемыми зёрнами полевого шпата, черного пироксена или амфибола и часто биотита. Изредка в них присутствуют мелкие зёрна эпидота.

Под микроскопом видна крупно- или среднезернистая структура породы с величиной зёрен до 0,5—2 мм и редко до 5—10 мм.

Цветные минералы обычно составляют в сиенито-диоритах 10—20%, а в диоритах 20—25% породы и представлены моноклинным пироксеном, роговой обманкой и биотитом, в различных количественных соотношениях, причем роговая обманка и биотит преимущественно отчетливо развиваются, как продукты изменения пироксена.

Моноклинный пироксен обычно является преобладающим минералом. В шлифах или бесцветен или окрашен в слабозеленоватый цвет.

На основании определения констант минерала относится к диопсид-геденбергиту (см. таблицу № 1).

В одних образцах пироксен обрастает замещающей его зеленоватобурой роговой обманкой, в других биотитом, а в ряде случаев обоими минералами, или же образует с ними сростки. Свежие незамещаемые зёрна обладают отчетливыми идиоморфными очертаниями. В одном образце сиенито-диорита в пироксене наблюдались остаточные, оплавленные зёрна оливина, окруженного со всех сторон пироксеном.

Роговая обманка чаще всего наблюдается, как продукт замещения пироксена, но иногда образует и самостоятельные зёрна. Результаты определения констант минерала приведены в таблице № 2.

Биотит обычно явно преобладает над роговой обманкой. Отчетливо плеохроирует от красно-коричневого до светлокорицевого цвета. Значительно реже встречается биотит другого типа—плеохроирующий от зеленовато-коричневого до светлого зеленовато-желтоватого цвета. Минерал или обрастает и замещает по трещинам пироксен или же образует самостоятельные зёрна. В некоторых шлифах также наблюдались каймы биотита вокруг зёрен рудного минерала (см. рис. 1). Судя по взаимоотношению с плагиоклазом, часть биотита образовалась в связи с постмагматическими процессами, так как этот минерал иногда образует жилки, секущие зёрна плагиоклаза или же развивается в промежутках между зёрнами последнего. С другой стороны, в некоторых зёрнах плагиоклаза, наряду с вклю-

Таблица 1

Оптические свойства моноклинного пироксена

№	Порода	Минерал	C:Ng	+2v	Ng - Np	Nm	Примечания
1	Сиенито-диорит	Диопсид-геденбергит	40°-41°	55°-58°	0,029-0,031	1,714 > Nm > 1,710	
2	Габбро-диорит и габбро	"	40°-46°	50°-54°	0,023-0,028	1,714 > Nm > 1,710	
3	Габбро-пироксенит	"	41°-43°	52°-57°	0,024-0,028	1,714 > Nm > 1,710	
4	Пироксенит	"	42°	53°	0,027	—	
5	Оливиновые пироксениты	"	44°	57°	—	1,720 > Nm > 1,714	

Таблица 2

Оптические свойства роговых обманок

№	Порода	Минерал	C:Ng	-2v	Ng - Np	Nm	Плеохроизм		
							Ng	Nm	Np
1	Сиенито-диориты и диориты	Обыкновенная роговая обманка	22°	84°	0,018	1,717 > Nm > 1,714	Буро-зеленая	Буровато-зеленая	Светлобуровато-зеленая
2	Габбро-диориты и габбро	"	22°	74°	0,020	1,696 > Nm > 1,693	Темнозелен. бурая	Светлозеленов. бурая	Светло-зеленая бурая
3	Габбро-пироксениты	"	12°	—	0,021	1,684 > Nm > 1,682	Густобуро-розелен.	Бурозеленая	Светло-зеленая
4	Оливиновые пироксениты	"	20°	—	0,027	1,682 > Nm > 1,680	Темнозеленая	Зеленая	Светлозеленая
5	Уралитизированные долериты	"	22°	56°	0,022	—			

чениями мелких зерен пироксена наблюдаются также включения мелких зерен биотита.



Рис. 1.

Плаггиоклаз составляет в диоритах 65—70% породы, а в сиенито-диоритах от 35—40% до 60% породы. В большинстве случаев минерал отчетливо зонален, причем центр зерен является более основным. Определение констант минерала на универсальном феодровском столике и по углу погасания в зоне $\perp(010)$ дало для различных образцов диоритов от № 38 до № 62, а для сиенито-диоритов от № 22 до № 38.

Плаггиоклаз отчетливо идиоморфен по отношению к калиевому полевоому шпату, на контакте с которым он рессорбирован, причем последний часто развивается в плаггиоклазе по тонким трещинкам в виде жилок. Большею частью наблюдаются довольно свежие зерна плаггиоклаза, содержащие лишь редкие включения зерен карбоната, серицита и эпидот-клиноцоизита, но иногда встречаются зерна, центральная часть которых непереполнена этими минералами. Кроме этих минералов, иногда за счет плаггиоклаза, обычно по тонким жилкам, развивается почти изотропный минерал ($n < k$. б.) скорее всего из группы цеолитов.

Калиевый полевоый шпат составляет в диоритах 2—3%, редко 8—10%, а в сиенито-диоритах от 15 до 40—45% породы. Таким образом, по количеству калиевого шпата, можно выделить ряд переходных разновидностей от сиенито-диоритов к диоритам. Определение констант дало: $P:N_m = 13^\circ - 15^\circ$; $2v = -72^\circ$, что соответствует нерешетчатому микролину. Как уже отмечалось, минерал отчетливо

ксеноморфен по отношению к плагиоклазу и нередко содержит включения оплавленных остаточных зерен последнего, которые преимущественно приурочены к центральной части зерен калиевого полевого шпата. В диоритах обычно калиевый полевой шпат наблюдается лишь в виде жилок, развивающихся в зернах плагиоклаза.

Из второстепенных минералов в породах присутствуют апатит, сфен, магнетит, пирротин и изредка циркон. Из вторичных часто наблюдаются хлорит-пеннин с аномальными низкими цветами интерференции и мусковит (по биотиту), а также упомянутые выше серицит, карбонат и эпидот-клиноцоизит, и иногда вторичный рудный минерал, отлагающийся по трещинам в плагиоклазе и пироксене. Кроме того, в некоторых образцах присутствует цеолит (?), который иногда, вместе с серицитом и эпидотом-клиноцоизитом, образует псевдоморфозы по зернам плагиоклаза.

Структура породы порфириовидная или равномерно зернистая. Характерен идиоморфизм плагиоклаза по отношению к калиевому полевному шпату, особенно отчетливый в сиенито-диоритах, где в богатых калиевым полевым шпатом образцах ясно видна монцититовая структура.

2. *Сиениты*. Значительно реже среди пород главного тела интрузива наблюдаются разновидности, которые по составу соответствуют сиенитам и, как описывалось выше, развиты в участках близких к контактам с вмещающими породами, сгнейсованы и обладают более мелкозернистым строением. Макроскопически они представляют мелкозернистые светло-серые лейкократовые породы, состоящие из полевого шпата и сравнительно редких зерен цветных минералов.

Под микроскопом видно, что порода обычно обладает порфириовидным строением. Цветные минералы в сиенитах составляют обычно 10—15%, но иногда не более 2—3% породы, и в этих случаях порода соответствует скорее сиенит-аплитам. Они представлены или зеленовато-бурой роговой обманкой или зеленовато-коричневым, а иногда бурым биотитом, или же обоими минералами, величина зерен которых значительно меньше чем у полевых шпатов. Изредка в роговой обманке наблюдаются включения округлых остаточных зерен моноклинного пироксена.

Часто зерна биотита являются несомненно вторичными, так как они образуют или жилки, развивающиеся между зернами полевых шпатов, или же радиально-лучистые скопления.

Полевые шпаты составляют от 85 до 95% породы, причем калиевый полевой шпат—микрпертит обычно отчетливо преобладает над плагиоклазом.

Плагиоклаз нередко переполнен мелкими чешуйками серицита и иногда замещается изотропным, ближе неопределимым цеолитом. В некоторых образцах наблюдаются редкие зерна кварца. Из вто-

ростепенных минералов присутствуют апатит, сфен, циркон и рудный минерал, количество которого иногда доходит до 3% породы.

Структура породы паналлотриноморфнозернистая.

Б. Меланократовые шилы в интрузии

В описании мы разбиваем меланократовые шилы на две группы основных и ультра-основных пород, хотя они образуют постепенные переходы и провести в поле границу между этими группами трудно. К основным породам мы относим габбро-диориты и габбро, а к ультраосновным—габбро-пироксениты, пироксениты, оливиновые пироксениты и магнетитовые оливиниты.

1. *Габбро-диориты и габбро.* Макроскопически они представляют собой средне- или крупнозернистые породы, в которых невооруженным глазом можно легко установить зерна серовато-белого полевого шпата, моноклинного пироксена, роговой обманки и биотита. Под микроскопом в породе были установлены следующие минералы.

Моноклинный пироксен (см. табл. № 1) составляет 20—30% породы, обычно бесцветный, но нередко окрашен в зеленоватый цвет.

Довольно часто замещается обрастающими его роговой обманкой или биотитом. Во многих случаях содержит включения зерен рудного минерала и шпинели, причем иногда образует вокруг них отчетливые каймы. Изредка наблюдаются обратные соотношения с рудным минералом и каймы последнего вокруг моноклинного пироксена.

Роговая обманка (см. табл. № 2) составляет 5—10%, окрашена в бурозеленый цвет и встречается преимущественно как продукт замещения пироксена и реже в виде самостоятельных зерен.

Биотит плеохроирует от красно-коричневого до светло-коричневого цвета. Присутствует в количестве 0—10%. Встречается или в самостоятельных зернах, или же обрастает зерна пироксена и роговой обманки, а иногда развивается и по трещинам в зернах пироксена.

Общее количество цветных минералов колеблется от 30% в габбро-диоритах до 50—55% в габбро.

Плагиоклаз составляет около 35—45% в габбро и около 60% в габбро-диоритах.

Определение констант минерала дало № 88—90 для наиболее основных эвкритовых габбро и № 50—52 для габбро-диоритов. Обычно плагиоклаз сохраняется в виде довольно свежих зерен и лишь по тонким трещинам замещается изотропным цеолитом. Изредка в нем наблюдаются вторичные серицит и карбонат.

В породе присутствует в значительном количестве (иногда до 10—15%) магнетит, который довольно часто сростается с зеленой шпинелью. Во многих образцах породы содержится также много

апатита (до 3%). Изредка встречаются зерна сфена и циркона. Структура породы панидиоморфнозернистая, но часто затушевана, в связи с развитием зерен вторичной роговой обманки.

2. *Ультра-основные породы* представлены габбро-пироксенитами, пироксенитами, оливиновыми пироксенитами и магнетитовыми оливинитами. С ними тесно связаны описываемые ниже своеобразные плагиоклазовые породы.

а) *Габбро-пироксениты* макроскопически представляют собой темные, среднезернистые до крупнозернистых, породы, состоящие из видимых зерен пироксена, роговой обманки и серовато-белого полевого шпата. В некоторых образцах видно значительное количество биотита и изредка скопления зерен желтовато-зеленого эпидота. Под микроскопом в породе были установлены следующие минералы.

Моноклинный пироксен—диопсид-геденбергит (см. табл. № 1) составляет 50—75% породы и обычно в шлифах окрашен в светло-зеленый цвет. Размер зерен колеблется от 0,3 до 1—2 мм. Довольно часто окружен зернами замещающей его роговой обманки, реже биотитом, которые нередко также как апатит и рудный минерал образуют в нем включения.

Роговая обманка (см. табл. № 2) обычно составляет 5—15% породы, но иногда ее количество возрастает до 20—25%. Величина зерен в некоторых случаях достигает 3—6 мм и тогда нередко в одном зерне роговой обманки наблюдаются включения нескольких зерен пироксена и других минералов (пойкилитовая структура).

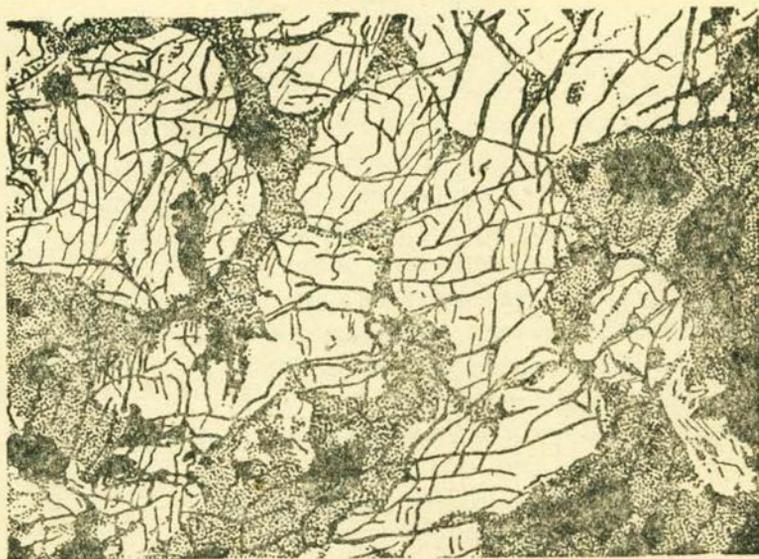


Рис. 2.

Обычно она, как уже отмечалось, развивается как продукт замещения пироксена (см. рис. 2). Иногда, в свою очередь, замещает

ся обрастающим ее биотитом. В одном случае наблюдалось также замещение роговой обманки карбонатом.

Биотит присутствует в количестве 0—10%. Плеохроирует от красно-коричневого до светло-коричневого цвета. Обычно или окаймляет пироксен или же развивается в виде сростков с пироксеном и роговой обманкой. Иногда развивается в виде тонких жилок по трещинкам в замещаемом им пироксене. Нередко образует каймы вокруг зерен рудного минерала и шпинели.

Плагиоклаз составляет обычно 10—15%, иногда до 20% породы. Определение констант минерала дало № 90—93.

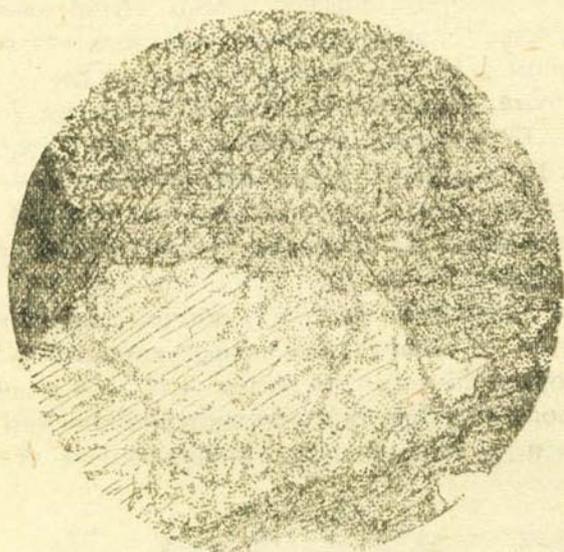


Рис. 3.

Зерна обладают идиоморфными очертаниями. Обычно в плагиоклазе, в виде тонких жилок, развивается изотропный, точнее не определяемый цеолит (рис. 3). Другими довольно обычными продуктами разложения плагиоклаза являются карбонат, серецит и реже эпидот.

Рудный минерал—магнетит составляет 2—4%, а иногда 5—8% породы. Обычно образует отчетливо идиоморфные зерна, развитые в виде включений в других минералах, а также в виде скоплений, состоящих из нескольких зерен. Довольно часто образует сростки с зернами зеленой шпинели.

Апатит обычно наблюдается в виде единичных зерен, но иногда, особенно в породах обогащенных магнетитом, составляет до 3—5% породы. В этих случаях зерна апатита величиной в 0,3—0,6 мм довольно часто содержат включения мелких зерен рудного минерала.

Сфен встречается в виде редких мелких зерен. В породе также встречаются зерна циркона и рутила.

Первоначальная панидиоморфнозернистая структура породы в

большинстве случаев затушевана в связи с развитием вторичных биотита и роговой обманки.

б) *Пироксениты* по минералогическому составу довольно тесно примыкают к только что описанным породам. Они состоят в основном из того же моноклинного пироксена (см. таблицу № 1) и роговой обманки, составляющих до 80—90% породы.

Роль плагиоклаза соответственно уменьшается, и он составляет 0—5% породы. Довольно значительную роль в составе породы играют апатит (5—8%) и магнетит (5—10), причем последний часто дает сростки с зеленой шпинелью; биотит также, как и в габбро-пироксенитах, является обычным минералом и развивается за счет пироксена и роговой обманки, а также иногда образует самостоятельные зерна.

в) *Оливиновые пироксениты*, как уже отмечалось, наблюдаются среди других ультра-основных пород и макроскопически не всегда от них отличимы. Макроскопически они представляют собой крупнозернистые черные породы, состоящие из видимых кристаллов черной роговой обманки величиной до 1 см, в которых видны включения более мелких зерен зеленого оливина и черного пироксена.

Под микроскопом в породе были установлены следующие главные минералы: оливин, моноклинный пироксен, роговая обманка.

Оливин в виде зерен величиной до 0,5 мм составляет 10—15% породы. Обычно, как и моноклинный пироксен, заключен в более крупных зернах роговой обманки, рессорбирующей эти минералы, или же окружен каймой роговой обманки.

Характер взаимоотношения пироксена и роговой обманки такой же, как у пироксенитов.

Кроме этих главных минералов в породе присутствуют зерна плагиоклаза, биотита, магнетита, гематита, шпинели, циркона и апатита.

г) Оливиновые породы, по составу близкие к *магнетитовым оливинитам*, были встречены лишь в одном крупном скоплении ультра-основных пород. Преобладающим в породе минералом (60—70%) является оливин, замещаемый серпентином, с образованием характерных петельчатых структур замещения (см. рис. 4).

Зерна оливина цементируются магнетитом, составляющим около 25—30% породы и часто образующим сростки с зернами шпинели. Кроме того, в породе наблюдается вторичный магнетит, отложенный в виде мелких зерен в средней части жилок серпентина, замещающих оливин.

В магнетите, цементирующем оливин, нередко также наблюдаются жилки более позднего серпентина, в центральной части которых иногда отлагается карбонат.

Как уже отмечалось, отдельные участки ультра-основных пород сильно обогащены магнетитом. Изучение подобных оруденелых пироксенитов показало, что магнетит в них составляет до 30—50%

породы и во многих случаях отложился ясно позже пироксена и оливина, т. к. цементирует их зерна. Во многих случаях, при увеличенном количестве магнетита в породе, возрастает содержание апатита, составляющего иногда до 20% породы.

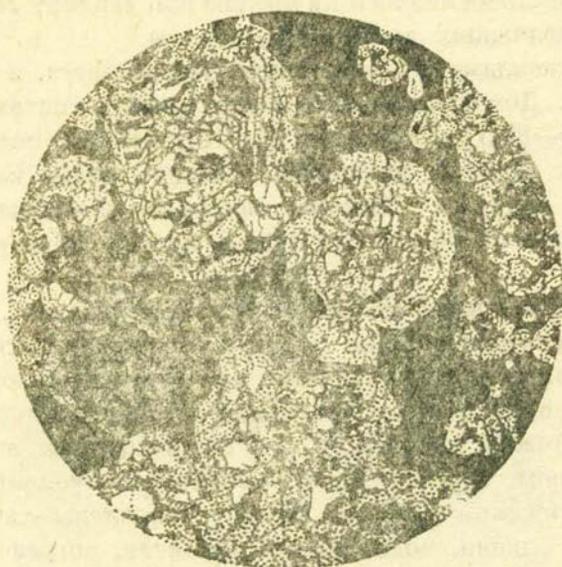


Рис 4.

Магнетитовые руды представляют собой породу, состоящую уже на 80—95% из магнетита, среди массы которого попадаются включения зерен моноклинового пироксена, оливина, шпинели и апатита. Апатит иногда составляет до 15% породы. Соотношение между шпинелью и магнетитом в большинстве случаев неясное, но в одном случае удалось наблюдать жилки в магнетите, выполненные шпинелью.

Химический анализ магнетита, отобранного под бинокулярной лупой, из прожилка в породе, дал следующие результаты:

Пересчет результатов анализа дал следующее соотношение:

SiO ₂ —	1,00	Шпинель	9,39
Al ₂ O ₃	8,05	Магнетит	87,89
Fe ₂ O ₃	60,64	Хромит	0,07
Cr ₂ O ₃	0,05	Герцинит	0,53
FeO	27,97	Избыток FeO	0,33
MgO	2,65	SiO ₂	1,00
Σ	100,36	Σ	100,36

Из данных анализа видно, что магнетит содержит значительное количество примеси шпинели и относится к магнезиоферриту.

3. *Плагиоклазиты*, как уже отмечалось, обычно тесно связаны с участками развития основных и ультра-основных пород и образуют среди них шлиры или секущие жилки.

Макроскопически они представляют собой средне- или крупнозернистые светлые породы, состоящие из преобладающего серовато-белого полевого шпата и редких зерен пироксена, биотита и иногда эпидота и хлорита. Из приведенного ниже описания видно, что породы эти в зависимости от основности плагиоклаза в одних случаях следует отнести к анортозитам, а в других к группе лабрадоритов. Под микроскопом в плагиоклазитах были установлены следующие минералы: плагиоклаз, моноклинный пироксен, роговая обманка, биотит, калиевый полевой шпат, магнетит, шпинель, апатит, сфен, пренит, мусковит.

Плагиоклаз составляет 80—95% породы. Определение констант минерала в различных жилах дало колебание от № 54 до № 92.

Плагиоклаз во многих случаях изменен и обычно замещается серицитом, иногда хлоритом-пеннином и эпидотом. Цветные минералы составляют 2—4%, редко до 10% породы и представлены зернами бесцветного в шлифах, моноклинного пироксена, зеленовато-бурой роговой обманки и красновато-бурого плеохроирующего биотита. Иногда в породе, в небольшом количестве, присутствует калиевый полевой шпат. Из второстепенных минералов установлены магнетит, шпинель, апатит и сфен. Количество апатита иногда доходит до 5% породы, магнетита до 3—4% породы. Сфен также, как и магнетит, иногда выделялся явно позже плагиоклаза, так как они раз-



Рис 5.

виваются в виде жилообразных скоплений между зернами этого минерала (см. рис. 5). Изредка в породе наблюдается пренит, замещающий плагиоклаз, и довольно крупные чешуйки мусковита.

4. *Сиенит-аплиты*, как уже отмечалось, образуют дайки, секу-

щие как сиенито-диориты и диориты, так и основные породы. Макроскопически они представляют собой светлые розовато-белые и светло-серые мелкозернистые породы.

Под микроскопом видна мелкозернистая структура породы, состоящей из преобладающего калиевого полевого шпата, плагиоклаза № 15—25 и редких зерен моноклинного пироксена, роговой обманки и биотита. В небольшом количестве в породе присутствуют сфен, апатит, рудный минерал и мусковит.

Некоторые разновидности аплита подверглись сильному постмагматическому изменению, в связи с чем в них развиваются вторичный кварц, хлорит-пеннин и рудный минерал (гематит), составляющий иногда до 15% породы.

5. *Вмещающие интрузив породы*, встреченные в нем ксенолиты и сохранившиеся обломки кровли указывают на то, что кровля была сложена преобладающими вулканогенными породами (порфиритами), за счет которых развились роговики, и известняками, за счет которых развились скарны. Роговики, возникшие преимущественно за счет порфиритов, представлены кварц-плагиоклазовыми, биотит-полевошпатовыми и более редкими пироксен-гранат-полевошпатовыми разновидностями. Скарны преимущественно гранат-пироксеновые, реже гранатовые, гранат-пироксен-волластонитовые, гранат-волластонитовые и пироксен-гранатовые. В области контакта встречаются также скарнированные известняки и гибридные гранат-пироксен-полевошпатовые породы.

III. Химическая характеристика пород

С целью получения химической характеристики некоторых пород района г. Каладаш и сопоставления результатов химического анализа с данными изучения минералогического состава пород были выполнены анализы образцов сиенито-диорита, габбро-диорита, габбро-пироксенита, пироксенита и оливинового пироксенита. Результаты этих анализов приведены нами в таблице № 3. В таблице № 4

Таблица 3

Результаты анализов некоторых образцов пород г. Каладаш

	Сиенито-диорит	Габбро-диорит	Габбро-пироксенит	Пироксенит (горнблендит)	Оливинов. пироксенит
SiO ₂	54,00	40,04	41,28	36,46	39,86
TiO ₂	0,55	1,24	1,64	1,76	1,10
Al ₂ O ₃	23,00	19,80	18,24	17,16	8,51
Fe ₂ O ₃	2,58	7,97	6,62	8,79	9,30
FeO	2,63	4,96	6,68	8,18	8,47
CaO	5,82	12,84	13,04	12,04	15,68
MgO	1,96	7,56	8,60	12,76	15,04
MnO	—	—	—	—	—
K ₂ O	4,46	0,48	0,78	1,32	0,60
Na ₂ O	4,82	3,90	2,2	1,22	0,86
—H ₂ O	0,00	0,00	0,12	0,00	0,28
+H ₂ O	0,94	0,92	1,12	0,58	1,08
Σ	100,76	99,71	100,38	100,27	100,60

Таблица 4

Результаты количественного подсчета минералов некоторых разновидностей горных пород г. Каладаш

№	П о р о д а	Монокл. пирокс.	Роговая обманка	Биотит	Плагиоклаз		Кальц. полев. шпат	Оливин	Рудн. минерал	Апатит	П р о ч и е
					%	№					
1	Сиенито-диориты	0,9	0,3	0,8	49,4	22—38	48,6	—	0,3	—	—
2	Габбро-диорит	25,9	—	12,8	52,2	50—52	—	—	6,9	2,2	1,0
3	Габбро-пироксцит	18,7	27,4	1,6	47,2	90—98	—	—	4	1,5	—
4	Пироксцит (горнблендит)	—	85,9	—	3,1	95—100	—	—	8,4	—	2,6
5	Оливиновый пироксцит	53,3	15,6	1,3	5,1	95—100	—	13,2	10,5	—	1,0

приведены данные о количественном соотношении минералов, слагающих образцы анализированных пород. Результаты анализов указанных пород изображены нами графически по методу, предложенному А. Н. Заварицким (5,7), на рис. 6, причем на диаграмму также нанесены для сравнения данные о составе некоторых типичных пород, заимствованные из книги А. Н. Заварицкого (5,6). Из рассмотрения приведенных данных о химическом составе описываемых пород можно сделать следующие основные выводы.

1. Изменение от более кислых к более основным породам выражается в уменьшении содержания кремнекислоты, глинозема и щелочей и увеличении содержания окисного и закисного железа, кальция и магния.

2. Сопоставление описываемых пород, являющихся, по нашим воззрениям, продуктами дифференциации сиенито-диоритовой магмы, под влиянием ассимиляции богатых известью и основаниями пород кровли с химическим составом аналогичных пород, приводимых в справочниках и учебниках, указывает на повышение содержания в наших породах алюминия, железа и кальция и недосыщенность пород магнием. Эти данные хорошо увязываются с результатами минералогического изучения пород, при котором в них было установлено отсутствие обычно богатого магнием ромбического пироксена и наличие в породе значительного количества магнетита и шпинели.

3. Своеобразие химического состава описываемых пород не противоречит высказываемым ниже предположениям об образовании основных и ультра-основных пород как продуктов дифференциации магмы, близкой по составу к сиенито-диоритам, вследствие ассимиляции пород кровли. Избыток глинозе-

ма в основных породах может быть объяснен его первоначальным высоким содержанием в сиенит-диоритовой магме, а высокое содержание кальция может быть объяснено расплавлением богатых кальцием и бедных магнием известковистых пород кровли.

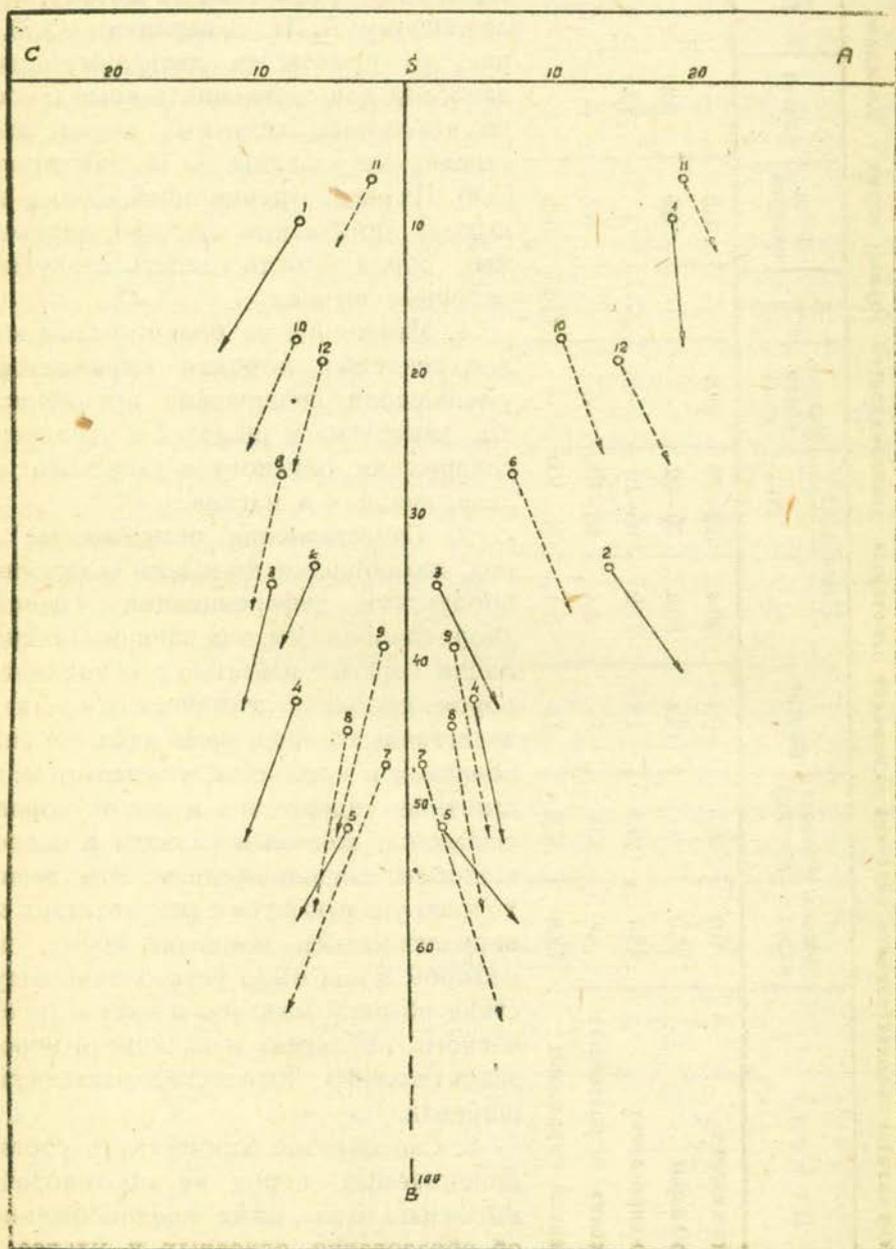


Рис. 6.

Диаграмма химического состава пород (по методу А. Н. Заварицкого). Породы горы Калааш: 1. Сиенито-диорит, 2. Габбро-диорит, 3. Габбро-пироксенит, 4. Пироксенит, 5. Оливиновый пироксенит. Типичные породы по данным А. Н. Заварицкого (8): 6. Габбро, 7. Пироксенит, 8. Пикрит, 9. Верлит, 10. Диорит, 11. Монзонит, 12. Известково-щелочные сиениты.

IV. Условия образования пород

Из приведенного описания геологического строения района, взаимоотношения интрузивных пород и их минералогического состава можно сделать следующие выводы об условиях их образования.

1. Интрузивные породы описываемого участка Конгуро-Алангезского плутона слагают, повидимому, его апикальную часть, т. к. во многих участках, вероятно, в местах прогиба кровли, сохранились значительные глыбы вмещающих интрузию вулканогенно-осадочных пород, а также ряд более мелких ксенолитов. На основании наличия сохранившихся глыб кровли, на значительном расстоянии от контакта интрузива с вулканогенно-осадочными породами, можно предполагать, что контакт между кровлей и интрузивом в описываемом участке был пологим.

2. Краевая часть интрузива представлена лейкократовыми мелкозернистыми, иногда гнейсовидными сиенитами и сиенит-аплитами, которые отчетливо развиваются вблизи контакта сиенито-диоритов и диоритов с глыбами вмещающих пород. Граница между этими двумя типами пород обычно резкая.

3. Наибольший интерес представляет вопрос о взаимоотношении сиенито-диоритов и диоритов и основных и ультраосновных пород. Как видно из приводимого выше описания, картина взаимоотношения этих пород довольно сложная, и в одних случаях основные породы образуют отчетливые шпирь среди лейкократовых, в других образуют в них интрузивные залежи и жилы, а в третьих отчетливо рвутся дайками более лейкократовых сиенито-диоритов и диоритов. На основании подобного характера взаимоотношения этих пород следует предполагать, что они одновременны по возрасту и являются продуктами дифференциации единой магмы, состав которой был близок к составу сиенито-диоритов, слагающих большую часть интрузивного тела в описываемом районе. Описываемая сложная и часто противоречивая картина взаимоотношения различных пород, слагающих интрузив, обусловлена лишь местными причинами, в связи с которыми в одних случаях при условиях совершенно спокойного застывания магмы образовались типичные шпирь меланократовых пород среди лейкократовых или лейкократовых среди первых, а в других происходили местные перемещения вязкой магмы, в результате которых мы в настоящее время наблюдаем резкие интрузивные контакты между основными и лейкократовыми породами или жилы и жилообразные скопления одних пород в других. Причину подобного рода перемещений скорее всего следует искать во внешних тектонических воздействиях, но вполне возможно, что они могли быть обусловлены и внутренними напряжениями в застывающем магматическом очаге, так как в процессе застывания и дифференциации магмы вероятно возникали вихревые движения, под воздействием которых могли образоваться трещины в только что затвердевших апикальных частях интрузива.

Химический и минералогический состав интрузивных пород, начиная от сиенито-диоритов и кончая пироксенитами и оливковыми породами, также говорит в пользу предположения о том, что все эти породы являются продуктами дифференциации единой магмы. В составе всех описываемых пород принимают в большинстве случаев участие одни и те же минералы, только в резко различном количественном соотношении. Характер пироксена во всех породах более или менее одинаков; в сиенито-диоритах был встречен оливин, характерный только для наиболее основных пород. В габбро-диоритах и плагиоклазитах были встречены магнетит и шпинель, которые особенно характерны для ультра-основных пород. При просмотре ряда шлифов можно проследить ряд промежуточных пород от сиенито-диоритов к диоритам и далее к габбро-диоритам, габбро, габбро-пироксенитам и оливковым ультра-основным породам.

Характер апомагматических изменений, выражающихся в развитии роговой обманки и биотита, преимущественно по моноклинному пироксену и в частом развитии наряду с другими вторичными минералами изотропного, точнее не определяемого цеолита по плагиоклазу, также одинаков во всех описанных породах интрузива.

Повышенное количество апатита наблюдается также в ряде пород ультра-основных и основных шлиров, начиная с габбро-диоритов и кончая пироксенитами и ультра-основными породами. В ряде шлифов отмечено, что повышенное количество апатита наблюдается в тех образцах, где обильно развиты магнетит и тесно с ним ассоциирующаяся шпинель. Взаимоотношение магнетита и силикатных минералов породы показывает, что, повидимому, лишь часть магнетита выделилась в начальные моменты кристаллизации, а главная масса этого минерала затвердела уже после выделения силикатов. В пользу этого предположения говорит наличие магнетитовых жилок, секущих основные породы, а также сидеронитовая структура пород, обогащенных магнетитом. Подобный характер образования магнетита позволяет сопоставлять скопления магнетита в районе г. Каладаш с известными магматическими (?) месторождениями титано-магнетита в Швеции.

4. Интересно отметить, что по мере удаления от района г. Каладаш, т. е. к более глубоким частям интрузии, мы переходим к сравнительно однообразным сиенито-диоритам, диоритам и сиенитам, среди которых лишь изредка наблюдаются скопления более меланократовых пород типа габбро-диоритов, габбро-сиенитов и габбро. На основании этого можно сделать предположение, что образование основных и ультра-основных шлиров имело место лишь в краевой приконтактной части интрузии, причем происходило лишь в тех участках, где контакт между интрузией и кровлей был пологий, т. к. в ряде других участков интрузива, где контакт между вмещающими породами вероятно был более крутым, мы не наблюдаем массового скопления шлиров основных пород.

На основании всех приведенных данных следует скорее всего предполагать, что дифференциация магмы сиенито-диоритового состава с образованием основных и ультра-основных пород, генетически связана с ассимиляцией боковых пород кровли, погружившихся, в особенно большом количестве, в том участке интрузива, где контакт между кровлей и интрузивом был пологим, так как в этих верхних участках интрузивного тела погружалось наибольшее количество обломков кровли.

Обрушившиеся части кровли, представленной вулканогенными породами типа порфиритов и известняками, погрузились в магму, были растворены в верхней части магматического очага, обогатили ее основаниями и способствовали дифференциации магмы и образованию описываемых пород.

5. Образование основных и ультра-основных пород среди сиенито-диоритов в районе Каладаш представляет большой теоретический интерес. На основании кратковременной экскурсии автора было дано лишь предварительное и очень схематическое описание этих пород, которые безусловно заслуживают более детального изучения. В дальнейшем, при систематическом изучении Конгуро-Алангезского плутона, описываемый район должен быть изучен более детально, т. к. образование сиенито-диоритов и связанных с ними основных и ультра-основных пород представляет собой одну из очень интересных страниц в истории формирования этого замечательного интрузива в Южной Армении, с которыми связан ряд крупных медных и медно-молибденовых месторождений.

Институт геологических наук
Академии Наук Арм. ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арапов Ю. А.—Скарны Армении. 1941 г. Рукопись. Фонд ГИН'а АрмФАН'а.
2. Арапов Ю. А. и Зорабян В. С.—О нефелиновых и щелочных сиенитах восточной части Мегринского района. 1941 г. Известия Армфана № 8 (22) 1942 г.
3. Грушевой В. Г.—Интрузивные породы юго-восточной части Армянской ССР и восточной части Нахичеванской АССР. Сборник „Интрузивы Закавказья“. 1941 г.
4. Грушевой В. Г., Соколов В. и Кржечковский А.—Геолого-петрографический очерк и рудные месторождения южного Зангезура. 1932 г. Рукопись. Фонд ЦНИГРИ.
5. Заварицкий А. Н.—Об изучении химизма горных пород с помощью диаграмм, „Сборник АН Академику Вернадскому“. 1936 г.
6. Заварицкий А. Н.—Пересчет химических анализов горных пород. ОНТИ. 1933 г.
7. Заварицкий А. Н.—Описательная петрография (изверженные породы). 1929 г.
8. Мкртчян С. С.—К геологии южного Зангезура. 1939 г. Рукопись. Фонд Арм. Г. У.
9. Мовсисян С. А.—Интрузивы центральной части Конгуро-Алангезского хребта и связанные с ними полезные ископаемые 1940 г. Рукопись. Фонд ГИН'а АрмФАН'а.
10. Паффенгольц К. Н.—Геологический очерк Нахичеванской АССР. 1940 г.

Յու. Ա. Արապով

ԿԱԼԱԳԱՇ ԼԵՌԱՆ ՇՐՋԱՆԻ ՍԻԵՆՏՏՈՎԻՈՐԻՏՆԵՐԻ ՊԵՏՐՈՐԱՖՏԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Հողվածուժ նկարագրվում են կոնգուր-Ալանգյոզի ինտրուզիվի արե-վելյան մասի, Հայկական ՍՍՌ-ի Մեղրու ռայոնի, Կալադաշ լեռան շրջա-նում տարածված սիենիտո-դիորիտներն ու հիմքային ապառները:

Կոնգուր-Ալանգյոզի պլուտոնը, որը Հայկական ՍՍՌ-ի սահմաններում կազմում է ավելի քան 1000 քառ. կիլոմետր տարածութուն և շարունակ-վում է դեպի հարավ—Իրանի սահմանները, իրենից ներկայացնում է մի քարդ ինտրուզիվ, որի կազմության մեջ մասնակցում են գրանիտները, գրանոդիորիտները, մոնցոնիտները, սիենիտո-դիորիտները, սիենիտները, ալիալային և նեֆելինային սիենիտները, գաբրոները, պիրոքսենիտները և այլ ինտրուզիվ ապառներ: Այդ ապառները բավականին քարդ հասակային փոխհարաբերության մեջ են դտնվում, բայց ըստ երևույթին հանդիսա-նում են միևնույն մագմատիկական օջախում կատարված դիֆերենցիացիայի պրոդուկտներ:

Նկարագրվող շրջանը հիմնականում կազմված է ինտրուզիվ ապառ-ներից, որոնց մեջ խիստ գերակշռում են սիենիտո-դիորիտներն ու դիո-րիտները, համեմատաբար փոքր քանակով տարածված են գաբրո-դիորիտ-ները, գաբրոները, գաբրո-պիրոքսենիտները, պիրոքսենիտները, մագնե-տիտային օլիվինիտները և պլագիոկլազիտները:

Հետազոտվող շրջանի ինտրուզիվն իրեն մեջ պարունակում է միայն առաստաղի մնացորդներ (ОСТАТЦЫ КРОВЛИ) և բազմաթիվ քսենոլիտներ, որոնք շրջապատված են ինտրուզիվ ապառներով և ներկայացվում են վուլկանոգին (հրային) ապառներով (պորֆիրիտներով) ու կրաքարերով: Վերջիններս վերափոխված են զանազան եղջերաքարերի և սկառների:

Ապառների փոխհարաբերության հետազոտումը դաշտում և նրանց մանրամասն միկրոսկոպիկ ուսումնասիրությունը հեղինակին բերում են այն եզրակացություն, որ այդ շրջանի հիմքային ապառները հանդիսանում են սիենիտոդիորիտային մագմայի դիֆերենցիացիայի պրոդուկտներ, իսկ այդ դիֆերենցիացիան պայմանավորված է առաստաղի ապառների ասիմի-լացիայով:

Հեղինակի այդ ենթադրությունները հիմնվում են հետևյալ դիտողու-թյունների վրա:

1. Հիմքային և ուլտրահիմքային ապառները գերազանցապես կազ-մում են շլիֆներ սիենիտո-դիորիտների և դիորիտների մեջ և հաճախ նրանց հետ տալիս են աստիճանական անցումներ: Դրա հետ միասին այս-տեղ գտնվող հիմքային ապառների դաշկանների առկայությունը սիենիտո-դիորիտներին մեջ և լեյկոկրատ ապառների դաշկաններին՝ հիմքայինների մեջ բացատրվում է դեռևս չստացած մագմայի արտաքին տեքտոնական ֆակտորների, կամ հենց իր ինտրուզիվ մասսիվի ներքին լարվածության ազդեցության տակ կատարված, տեղական տեղաշարժով:

2. Հիմքային և ուլտրահիմքային ապառները գրեթե բացառապես կազմված են ինտրուզիվի առաստաղի վերին մասի հետ, որի բաղմաթիվ տեղերում դեռ պահպանվել են առաստաղի ֆնացորդները և բաղմաթիվ քանոլիտներ, այն ժամանակ, երբ ինտրուզիվի ավելի խորը լվացված մասերը կազմված են սինիտո-դիորիտներից ու դիորիտներից և գրեթե հիմքային ապառներ չեն պարունակում:

3. Լեյկոկրատ և հիմքային ապառների միներալոգիական կազմի զուգադրումը ցույց է տալիս, որ նրանք կազմված են տարբեր քանակական հարաբերություն մեջ գտնվող միևնույն միներալներից, ըստ որում առանձին ապառների միջև գոյություն ունի աստիճանական անցում:

Առանձին մասեր, որոնք կազմված են հիմքային և ուլտրահիմքային ապառներից, հարստացված են մագնետիտով, վերջինս տարածված է կամ պարունակող ապառները հատող բարակ երակների ձևով և կամ կազմում է ապառի նշանակալից մասը, լցնելով սիլիկատային միներալների միջանկյալ տարածությունները (սիդերոնիտային ստրուկտուրա): Այդ հիման վրա կարելի է Կալադաշի մագնետիտային հանքաքարը համարել որպես մագմատիկական առաջացում: Մագնետիտի քիմիական անալիզը ցույց է տվել, որ նա պարունակում է 10 տոկոս շպինելի մոլեկուլ և հետևապես ներկայացնում է մագնեզիո-ֆերրիտին:

Կալադաշ լեռան շրջանի սինիտո-դիորիտների և հիմքային ապառների պետրոգրաֆիայի առանձնահատկությունների նկարագրումը հողվածում, իրենից խոշոր պետրոլոգիական հետաքրքրություն է ներկայացնում, այդ պատճառով Կոնգուր-Ալանգոզի պլուտոնի հետագա սիստեմատիկ ուսումնասիրություն ժամանակ վերոհիշյալ ինդիքներն արժանի են մանրամասն հետազոտություն:

4. Կալադաշ լեռան մի քանի ապառների քիմիական անալիզների արդյունքների զուգադրումը, նրանց մեջ նկատվող կալցիումի, կավահողի և երկաթի բարձր պարունակությունը տիպիկ ապառների հետ համեմատած, մագնեզիումի անբավարար քանակության պայմաններում, հաստատում են նրանց առաստաղի ապառների ասիմիլացիայի պրոցեսների հետևանքով առաջանալու ենթադրությունը:

L.-A. Arapov

On petrography of syenite-diorites of Kaladash mountain (Armenia)

S u m m a r y

The paper deals with the description of syenite-diorites and basic rocks, developed in the eastern portion of Konghur-Alanghez intrusive in the region of Kaladash mountain, which is situated in the Megri district of the Armenian SSR.

The region described is composed chiefly of intrusive rocks, among which predominate syenite-diorites and diorites, and in a subordinate quantity there are present gabbro-diorites, gabbros, gabbro-pyroxenites, pyroxenites, magnetites, olivenites and plagioclasites.

The rocks of the intrusive, within the investigated region are represented only by the remains of the roof and numerous xenoliths, surrounded by intrusive rocks, and are composed of volcanic rocks (porphyrites) and limestones, which usually turn into various hornstones and scarns.

The study of the interrelations of the rocks in the field, as well as their detailed microscopic examination bring the author to the conclusion that the basic rocks are found to be the products of the differentiation of the syenite-diorite magma, conditioned by the assimilation of the roof rocks. This assumption of the author is based on the following observations:

1. The basic and ultrabasic rocks compose chiefly schliers among syenite-diorites and diorites, and not infrequently they present gradual transitions with the latter. Side by side with the schliers, there occur the dykes of the basic rocks and those of the leucocratic ones, which are to be accounted for by the transitions of not yet solidified magma under the influence of external tectonic factors, or else owing to the internal tensions in the intrusive massif itself.

2. The basic and ultrabasic rocks are found to occur almost exclusively in the apical sloping part of the roof of the intrusive in which, in many portions, there are still conserved the remains of the roof and numerous xenoliths, while the deeper eroded parts of the intrusive are composed of syenite-diorites and diorites, containing but a few basic rocks.

3. The comparison of the mineralogical composition of the leucocratic and basic rocks shows that they are composed of the same minerals in different quantitative proportions, there occurring gradual transitions between separate rock types.

4. The comparison of the results of the chemical analyses of certain rocks of Kaladash mountain, as compared with the typical ones, has shown in them increased contents of calcium, alumina and iron and deficiency of magnesium. This fact confirms the assumption that they have been formed in connection with the processes of the assimilation of the roof rocks.

Separate portions composed of ultrabasic and basic rocks are considerably enriched in magnetite. The latter develops either in the form of these veinlets cutting the rocks, or compose the greater part of the latter, filling in the interstices between silicate minerals (siderolite texture). On the basis of the character of the deposition, the magnetite ores of Kaladash mountain should be considered as magmatic formations. The chemical analysis of the magnetite has demonstrated that it contains about 10% molecule of spinel, and consequently it belongs to magnetite ferrite.

Г. П. Багдасарян

Арзаканское месторождение доломитов

(Краткий геологический очерк)

1. Введение

До 1940 г. в Армянской ССР не было известно ни одного месторождения доломита. Геологическим Институтом Армянского Филиала Академии Наук СССР, развернувшим с 1939 г. поисково-исследовательские работы в различных районах республики, в 1940 г. впервые были выявлены залежи доломитов в Арзаканском районе Армении. Месторождение было открыто автором настоящей работы в процессе полевых исследований, связанных с изучением древней метаморфической толщи Агверан—Арзаканского района и подчиненного ей месторождения мраморов (4).

Географическое положение района определяется координатами: $40^{\circ}26'$ — $40^{\circ}34'$ с. ш. и $44^{\circ}30'$ — $44^{\circ}42'$ в. д. от Гринвича. Месторождение расположено в бассейне рч. Даллар (правый приток р. Занги на участке среднего ее течения), разделяющей южную и юго-восточную ветви Мисханского хребта и, отчасти, протягивается к бассейну мелких притоков вблизи сел. Бжни. У устья рч. Даллар находится сел. Арзакан, являющееся наиболее близким от месторождения населенным пунктом. Месторождение расположено к ССВ от г. Ереван и связано с последним улучшенной грунтовой дорогой до сел. Фонтан (10 км), а затем шоссейной дорогой протяжением в 35 км.

В административном отношении месторождение находится в пределах Ахтинского района.

В геологическом строении района принимают участие следующие породы (снизу вверх):

1) Наиболее древние породы представлены мощной толщей метаморфических сланцев докембрия или нижнего палеозоя, вмещающих множество доломитовых и мраморных залежей; она прорвана древними гранитоидными интрузиями и инъецирована жильными и штокообразными телами основной магмы. Возраст этих интрузий К. Н. Паффенгольц определяет как нижне-палеозойский.

2) На сильно размытом комплексе указанных древних пород трансгрессивно залегают конгломерато-песчаниковые отложения верхнего мела (туруна), мощность которых достигает 400 м.

3) Породы кембрия-докембрия и турона трансгрессивно перекрываются толщей мергелистых известняков сенона. При этом между отложениями турона и сенона углового несогласия не усматривается или оно проявляется очень слабо, тогда как несогласное залегание известняков сенона на сланцах кембрия-докембрия выражено отчетливо.

4) Все вышеуказанные комплексы пород трансгрессивно перекрываются эоценовыми отложениями, представленными известняками, песчаниками, мергелями и туфогенами.

5) Все породы разреза до эоценовых включительно, несогласно перекрываются олигоценовой (?) вулканогенной толщей, представленной в основном туфобрекчиями, перекрытыми потоками андезитобазальтовой лавы.

Породы, слагающие древний кристаллический комплекс, представлены мигматизированными и типичными гнейсами, метаморфическими сланцами и карбонатной фацией. Последняя выражена кристаллическими известняками (мраморы) и доломитами. Гнейсы и слюдистые сланцы приурочены к нижним горизонтам сланцевой толщи, обнажающейся в районе сел. Бжни и горы Алмапы. В этой же зоне локализована гранитная интрузия, тонкие инъекции которой дали начало мигматито-гнейсам. Наиболее мощные инъекции наблюдаются, главным образом, в северных краевых частях, в виде мощных даек, жил и реже штоковидных тел.

Средние и верхние горизонты сланцевой толщи представлены слюдистыми, амфиболовыми и хлоритовыми сланцами. В районе сел. Агверан сланцевая толща прорывается интрузией кварцевого диорита.

Тектоника района характеризуется наличием крупной антиклинали (СЗ—ЮВ) общекавказского простираения, осложненной вторичными складками и дизъюнктивными нарушениями. Шарнир антиклинали круто падает на ЮВ в районе с. с. Бжни—Солак, где очевидно происходит замыкание ее крыльев, а к СЗ обнаруживает сравнительно пологое падение, погружаясь в районе с. Абаран. Описываемая структура сложена комплексом осадочных пород верхнего мела и эоцена, несогласно перекрытых послезоценовой вулканогенной толщей. Свод антиклинали полностью размыт, благодаря чему в ядре ее обнажается мощная сланцевая толща кембрия-докембрия, прорванная гранитоидными интрузиями нижнего палеозоя и дислоцированная по другому плану.

По степени и характеру дислоцированности метаморфический комплекс, расположенный западнее речки Даллар, резко отличается от комплекса, обнажающегося восточнее, на сравнительно большой площади. Первый представлен в виде моноклинали, имеющей в общем меридиональное или ССВ простираение с падением на запад

(35—60°). Эта моноклираль осложнена вторичными мелкими нарушениями, преимущественно дизъюнктивного характера, не нарушающих общей структуры. Второй комплекс, наоборот, сильно смят (сплоен), собран в ряд сжатых, крутопадающих и опрокинутых складок с весьма невыдержанными элементами залегания, разбитых рядом разломов, преимущественно СВ и СЗ простирания, имеющих, главным образом, надвиговый и сбросо-сдвиговый характер.

Тектонические движения, нарушившие спокойное залегание первично осадочных (с подчиненной вулканогенной фацией), превращенных в метаморфические сланцы образований допалеозойского моря, повидимому, принадлежат к каледонской орогенической фазе. К этому периоду, возможно, приурочено внедрение интрузии гранитоидов и сопровождающих ее инъекций.

Указанные факторы, очевидно, обусловили, в основном, метаморфизм допалеозойских морских отложений.

Роль альпийской орогенической фазы в отношении метаморфической толщи, по всей вероятности, сводилась, главным образом, к проявлению дизъюнктивных нарушений и некоторому осложнению созданной уже в каледонскую эпоху складчатой структуры.

Благодаря интенсивному проявлению дизъюнктивных нарушений, карбонатная фация (мраморы-доломиты) совместно с вмещающими ее породами разбита и расчленена на отдельные разобщенные тела.

3. Характеристика месторождения доломитов

Карбонатная фация кембрия-докембрия представлена в описываемом районе ясно-кристаллическими известняками и доломитами.¹ Среди последних весьма подчиненное место занимают известковистые доломиты и доломитизированные известняки.

Задежи доломитов в районе месторождения расположены на весьма различных гипсометрических уровнях: от 1550 до 2200 м абс. высоты. Характерно, что преобладающее количество их, как это видно на карте, расположено концентрированно в юго-восточном участке сланцевой толщи, ограниченного: с севера параллелью Даллар—Алмалы, с запада Далларским ущельем, с юга рекою Занга, а с востока меридианом сел. Бжни (ущельем Агдаш). Выходы доломитов тяготеют к краевым частям гранитной интрузии, как бы оконтуривая ее. За пределами указанного участка доломитовые образования наблюдаются в виде редких, отдельных тел: 1) в 1,5—2 км к ЗСЗ от Арзакана, на восточном склоне перевала Арзакан—Кирашлу, 2) в 0,5 км к северу от необитаемого сел. Даллар и в районе сел. Агверан (верховье речки Агверан). Кроме того, обнаружено еще несколько небольших выходов в различных участках района.

Результаты наших исследований позволяют наметить некоторые характерные особенности месторождения доломитов:

¹ Собственно кальцитовыми и доломитовыми мраморами.

1. Если в целом в районе месторождения, по степени распространения, преобладают мраморы,¹ то в юго-восточной части района преобладают доломиты.

2. Доломитовые тела подчинены мощной толще метаморфических сланцев кембрия-докембрия.

3. Преобладающее большинство доломитовых залежей концентрически расположено в зоне контакта интрузии гранитов с вмещающей сланцевой толщей и представлено исключительно хорошо раскристаллизованными доломитами.

4. В отношении формы и условий залегания доломиты представлены отчетливо выраженными пластовыми телами, согласно залегающими с вмещающими их сланцами и обладающими весьма различной мощностью и простиранием.

5. Доломиты вместе с вмещающей их сланцевой толщей подверглись весьма интенсивной и сложной дислокации пликативного и дизъюнктивного характера, вследствие чего они представлены отдельными разорванными участками однородных свит (т. н. тектоническими телами), обладающими различными элементами залегания.

6. Мраморы и доломиты, помимо трещин выветривания, перебиты густой сетью трещин тектонического характера и местами приобрели брекчиевидный облик. Эти трещины обычно сцементированы тонкими, измеряемыми долями мм, прожилочками кальцита и доломита и нередко пропитаны водными окислами железа.

7. Доломиты представлены (в порядке убывания) темносерыми, серыми, светлосерыми, кремово-желтыми, желтыми, буровато-желтыми, голубовато-серыми и др. цветами с различными оттенками. Некоторые из них, как, например, желтые, обладают прекрасными декоративными качествами.

8. В отличие от мраморных залежей, доломиты по своей мощности варьируют в пределах от 20 до 130—140 м, тогда как мощность первых нередко превосходит 250—300 метров.

4. Химико-минералогическая природа доломитов

Результаты данных послышного химического анализа образцов, взятых нами из всех доломитовых тел, а также минералого-петрографическое их изучение, позволяют выявить следующие характерные особенности доломитов описываемого района.

1. Химическая природа большинства доломитовых тел более или менее хорошо выдерживается по простиранию слоев. В некоторых телах наблюдаются отдельные, весьма незначительные по своей мощности, прослои, представленные карбонатом кальция, доломитизированными известняками и известковистыми доломитами, подчиненные

¹ Под этим термином в дальнейшем подразумевается кальцитовый мрамор.

типичным доломитам. Кроме того, нередко наблюдаются отдельные прослои, подвергшиеся окремнению.

2. Обработка данных хим. анализов 236 образцов карбонатных пород кембрия-докембрия, взятых из доломитовых и мраморных месторождений исследуемого района, как видно из приведенной ниже диаграммы (фиг. 1) и соответствующей ей кривой (фиг. 1а), позволяет установить факт преобладания, с одной стороны, типичных доломитов (57,2%), с другой—типичных известняков (27,1%); остальные 15,7% от всего числа пород принадлежат промежуточным разновидностям, причем порода, содержащая равное количество доломита и кальцита, составляет лишь около 2% (4 образца из числа 236).

Приведенная диаграмма подтверждает правильность установившегося в литературе воззрения, основанного на данных Штейдтмана (1917 г.), доказавшего отсутствие тесной связи и широко развитых взаимопереходов между доломитами и известняками и преимущественное распространение в природе почти чистых доломитов и почти чистых известняков. Это обстоятельство позволяет также сделать предположение о резком различии физико-химических условий образования доломитов и известняков в допалеозойском морском бассейне, обнимающем также и Малый Кавказ.

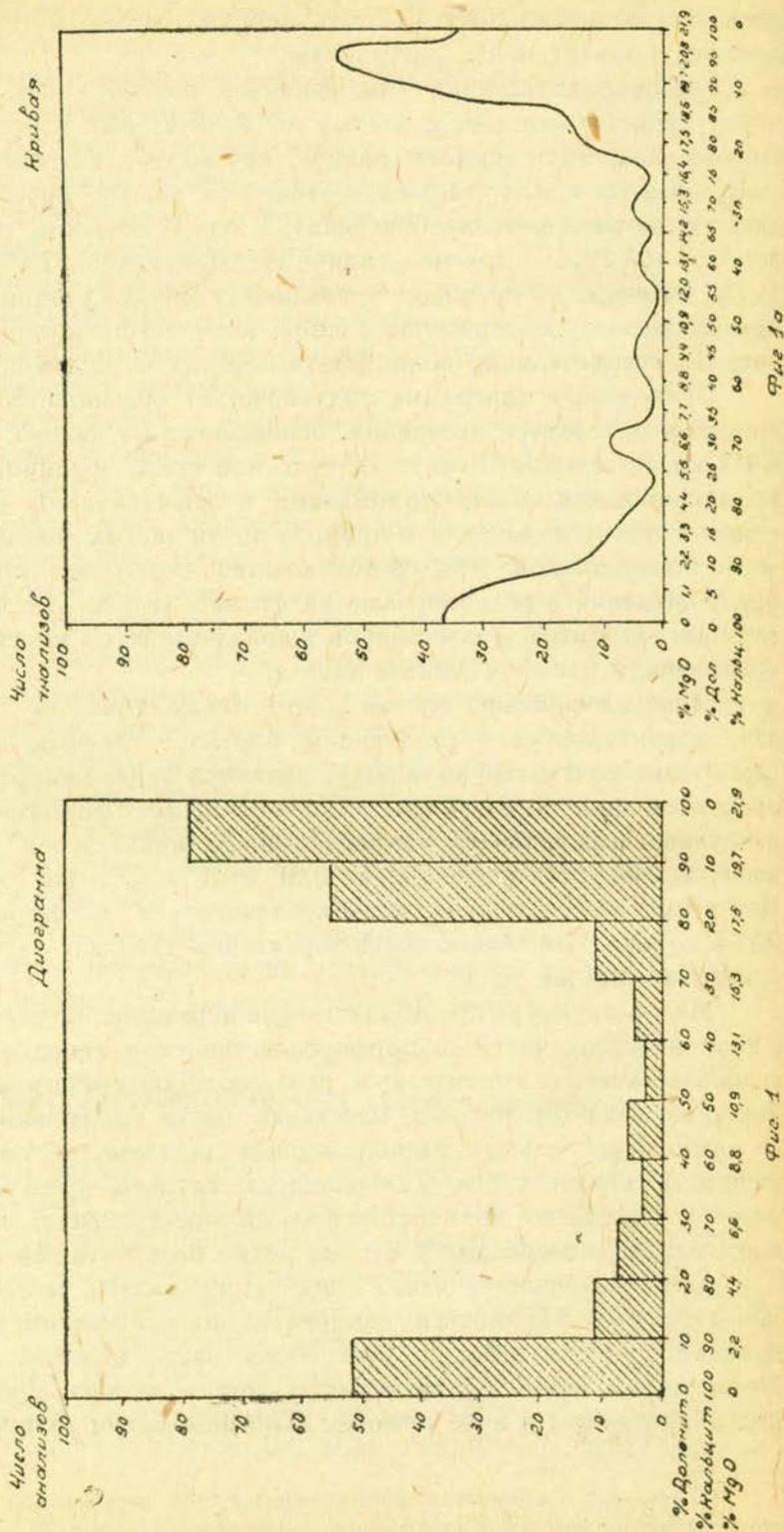
Минералогический состав доломитовых пород, в главных чертах, характеризуется следующим образом: главным компонентом, слагающим почти нацело породу, являются зерна минерала доломита, представленные большей частью ксеноморфными формами, но нередко отчетливо выраженными ромбоэдрами. Величина зерен варьирует в довольно широких пределах, от 0,01 до 1 мм, реже более 1 мм. При этом преобладают зерна, колеблющиеся в диаметре от 0,2 до 0,7 мм. Такое колебание зерен характерно даже для отдельных слоев одного и того же тела.

Микроструктура преимущественно неравномерно зернистая (гетеробластическая), часто до порфиробластической; нередко встречаются гранобластическая (мостовая) и реже гомеобластическая структуры. Текстура, главным образом, массивная, часто наблюдаются разности со слабо параллельным расположением составных частей. Второстепенные составные части, в большинстве случаев, представлены (в порядке убывающего количественного распространения) кварцем, непрозрачными минералами и весьма редко белой слюдой.

Кварц встречается часто в виде: 1) прожилков, заполняющих трещины в породе.¹ Толщина их измеряется долями миллиметра и иногда доходит до 1 мм и более. Они очень часто сплоены и разорваны; 2) скоплений зерен в отдельных участках шлифа, представленных под микроскопом в виде комочек и линзовидными формами.

¹ Речь идет о прожилках, наблюдающихся под микроскопом, но известно, что в некоторых отдельных слоях кварц представлен прожилками, измеряемыми в поперечнике миллиметрами, а иногда и сантиметрами.

Количественное соотношение
Карбонатных пород Арзаканского района АрмССР
(число химических анализов 236)



Фиг. 1

Непрозрачные минералы в доломитах представлены гематитом, пиритом и графитовым (?) веществом. Первый из них наблюдается в виде хорошо ограненных кристаллов, неравномерно распространенных в породе, чаще всего прожилками, выполняющими трещинки. Иногда железистое вещество пропитывает зерна доломита, придавая им бурый цвет. Подобную же картину обнаруживает пирит. Оба эти минерала на некоторых участках доломитовых залежей сильно обогащают породу, иногда образуя сплошную массу в виде линзовидных и др. форм стяжений (тело Д₁, Д₂ и др.).

В серых и темносерых разностях доломитов, в шлифах весьма характерно наличие пылевидных, мельчайших вкраплений непрозрачного минерала, содержанием которого, очевидно, и обусловлен цвет доломита. Природа вещества точно не установлена, однако, некоторые данные позволяют рассматривать его как графит мелко- или скрытокристаллического габитуса.

Наличие в доломитах пирита и графита, очевидно, обусловлено термальным воздействием боковой интрузии, но материал для их образования, вероятно, в виде битуминозного и углистого вещества, серы и закисных соединений железа присутствовал в рассеянном, распыленном состоянии в доломите и вполне сингенетичен последнему.

Парагенетическая ассоциация приведенных минералов проливает свет на вопросы генезиса доломитов и, как это увидим дальше, говорит об образовании доломитов в восстановительных условиях.

Слюда встречается в единичных шлифах 1—2 лейсточками. Для подавляющего большинства доломитов района все приведенные второстепенные минералы в общем составляют 5—10% объема породы и в редких случаях доходят до 15%.

5. О происхождении Арзаканских доломитов

Породы, сформировавшие сланцевую толщу указанного района, очевидно, генетически принадлежат к докаледонскому большому периоду осадконакопления, где, как известно, имеют широкое развитие доломиты и известняки. Реакции, приведшие к выпадению из раствора доломита, следует рассматривать в свете установившихся в литературе основных воззрений, нашедших себе подтверждение в ряде исследований. С этой точки зрения доломиты описываемого района могли быть образованы путем: 1) реакции Гайдингера, 2) реакции Мариньяка или 3) под действием углекислого аммония, возникающего при разложении органического вещества в стадии диагенеза. Другие теории почти неприменимы к нашему месторождению, поэтому они нами исключаются.

Известно, что образование доломитов по реакции Гайдингера сопровождается выпадением из раствора второго труднорастворимого компонента—сульфата кальция (гипс, ангидрид), нередко находящегося в природе в ассоциации с доломитами. В районе месторожде-

ния отложения ангидрида или гипса совершенно отсутствуют, поэтому логично допустить два предположения. Первое—сульфаты кальция вследствие метаморфизма, в условиях высокой температуры и давления, пришли в неустойчивое положение и мигрировали во вмещающую толщу. Второе—образование доломита в морском бассейне протекало по реакции Мариньяка, или по третьей реакции, где в обоих случаях в виде осадка выпадает только доломит. Как явствует из литературы, природа доломитов, получающихся двумя последними реакциями, отличается друг от друга. Полагают, что месторождения, обогащенные органическими (битуминозными) веществами, возникали путем третьей реакции. Б. Б. Татарский (17) указывает, что там, где нефтяные месторождения приурочены к карбонатным породам, последние обычно представлены доломитами, но не известняками. Например, в СССР с доломитами связаны нефтяные месторождения Урала, Башкирии, Самарской Луки; в Америке известны месторождения Зап. Тексаса, Мексики и пр. Таким образом, кажется весьма вероятным образование доломитов в условиях нефтепроизводящих фаций. Кроме того, с этим хорошо согласуется закисная природа соответствующих месторождений доломитов (частое присутствие в них серного колчедана, закисного железа органических веществ и т. д.).

Выше уже было указано, что в доломитах Арзаканского района пользуется значительным развитием серный колчедан, а преобладающее большинство залежей изобилует густым вкраплением битуминозного вещества, ныне превратившегося в графит. Это обстоятельство в свете вышеизложенного позволяет предполагать, что доломиты нашего месторождения, вероятно, произошли преимущественно по третьей реакции.

6. Краткое описание месторождения

1. *Тело Д-1* является самым крупным в районе, расположено в 3,5 км к северу от сел. Арзакан, примыкая своим юго-западным краем к дороге Арзакан—Агверан (абс. выс. 1600 м); хорошо обнажено благодаря прорезающему его оврагу, расположенному непосредственно к северу от ущелья Сули-Дара. Юго-восточная часть толщи переходит на правый склон Сули-Дара, где она подстилается метаморфическими сланцами. Тело вытянуто в СВ направлении, прослеживаясь на протяжении 700—800 м. Общая мощность достигает 130—150 м. Представлено свитой грубослоистых темносерых доломитов, падающих на ЗСЗ по азимуту 280°—300° под углом 34—45°. В лежачем боку они переходят в желтоватые доломиты мощностью в 20—30 м.

Примечание: Химический состав по отдельным доломитовым телам проводится ниже в таблице 1.

Тело Д-3 находится в 3,5 км к СВ по прямой линии от сел. Арзакан в месте расположения триангуляционной точки 1038,8, отме.

Химический состав доломитов Арзаканского месторождения Армянской ССР

Наименование доломитового тела	Ориентировочная мощность продуктивной части в метр.	Число взятых проб	Результаты химического анализа (Среднеарифм. процент содержания)				Средневзвешенное процентное содержание		
			CaO	MgO	Потеря при прокаливании	Нераств. остаток	MgO	В переводе на Mg	Нераствор. остаток
Д-1	130-150	37	30,83	18,88	44,09	4,19	18,83	11,3	4,19
Д-3	16	3	30,40	20,68	44,57	2,60	20,19	12,11	4,62
Д-3а	45-50	8	30,38	19,80	43,91	3,97	19,54	11,7	3,8
Д-4	55-60	12	27,01	17,58	38,64	15,42*	17,47	10,53	15,6
Д-4а	30-35	9	29,22	17,86	42,07	8,55	18,91	11,34	5,27
Д-4б	35-40	7	28,72	18,01	42,87	7,06	18,13	10,88	6,25
Д-5	25-30	2	30,85	20,09	45,6	1,90	20,09	12,05	2,51
Д-6	160-170	18	32,02	18,14	43,67	5,06	18,85	11,31	6,13
Д-8/9	30-32	4	29,35	19,63	39,22	1,63	19,65	11,79	1,61
Д-10	17-20	3	30,78	19,70	44,40	1,62	19,28	11,55	1,51
Д-11	12-13	7	32,56	19,82	44,12	0,71	20,75	12,43	0,61
Д-12	30-35	5	32,02	19,92	44,35	3,92	19,92	11,9	2,15

* Среди 12 проб содержание нерастворимого остатка в 8 пробах колеблется от 2,0 до 7,7%, а остальные пробы, характеризующие пласты доломитов, подвергшихся сильному окварцеванию, содержат: 11,40, 30,44, 43,00 и 63,60%.

ченной на одноверстке (абс. выс. 2220 м). Подобно телу Д-1, оно представлено серыми доломитами, подстилаемыми желтоватыми разновидностями. Ввиду задернованности местности более или менее точные размеры его не были выяснены, поэтому приведенные ниже данные размеров залежи следует считать несколько преуменьшенными. Эта толща в общем вытянута почти в широтном направлении; элементы залегания определяются азим. падения ЮЮВ 160° — 170° \angle 48 — 55° . В своей восточной части она сильно изогнута к югу, образуя маленькую веерообразную складку. Слои доломитов здесь имеют азим. падения ЗЮЗ 240° — 250° \angle 30 — 35° . Свита пластов, слагающая описываемое тело, нами условно разделена на две части: а) стратиграфически нижняя часть ее (тело Д-3а) мощностью в 45—50 м состоит из типичных доломитов, пласты которых по склону прослеживаются около 250 м. б) Верхняя часть толщи (тело Д-3) сложена доломитами, прославившимися с мраморами. Мощность ее доходит до 25—30 м, причем преобладающая роль принадлежит доломитам. Суммарная видимая мощность последних доходит до 16 м.

3. Ниже приводится описание крупной залежи доломитов, обнажающейся к ВСВ от Арзакана. Она вытянута, в общем, в СВ направлении и по простиранию прослеживается на протяжении около 1 км. Тело местами изогнуто, а в ЮЗ части нарушено сбросом, имеющим ССВ направление. Элементы залегания на отдельных участках его различны, при этом наблюдаются колебания в углах падения, варьирующие от 35 до 80° . Местами наблюдается падение слоев в обратную (от общего) сторону. Доломиты непосредственно перекрываются слоями мраморов; последние, на опрокинутых участках, естественно, оказываются стратиграфически ниже. Для удобства описания эта залежь нами условно разделена на три отдельных тела: Д-4, Д-4а, Д-4б.

К первому относится западный участок, отделенный от описываемой свиты небольшим сбросом. Участок, примыкающий к последнему с востока и выступающий на гребне между плоскостью сброса и восточным от нее оврагом, описывается под наименованием Д-4а. К третьему принадлежит крайний СВ участок, отдаленный от предыдущего на 600—700 м. Все указанные участки залежи послойно опробованы, в химико-минералогическом отношении изучены. Значительная часть ее, расположенная между участками Д-4а и Д-4б, еще не исследована, или изучена очень слабо.

Тело Д-4 обнажается в 1 км к ВСВ от Арзакана на правом склоне оврага „Согомони-дзор“ (абс. выс. 1600 м). Мощность доломитов около 55—60 м, по простиранию они прослеживаются на 150—180 м. Подстилающими породами являются метаморфические сланцы, висячем боку обнажается свита пластов мрамора, согласно налегающая на доломиты. Последние представлены серыми, желтовато-серыми и желтыми разновидностями, некоторые слои в значительной степени

окварцованы. Элементы залегания их определяются: азим. пад. Сев. $0-5^{\circ} < 40-45^{\circ}$.

Тело Д-4а представлено толщей доломитов, сопровождаемых сильно окварцованными прослоями (абс. выс. 1700 м). Общая мощность тела около 60—65 м. Оно вытянуто в ЮВ направлении, прослеживаясь на протяжении 200—250 м. Элементы залегания: азим. пад. СВ $40^{\circ}-60^{\circ} < 40-45^{\circ}$. Здесь мраморная свита обнажается в лежачем боку, что, вероятно, объясняется опрокинутостью тела. Верхняя половина толщи, т. е. стратиграфически нижняя часть, мощностью в 30—35 м, состоит из доломитов, вторая же часть ее, главным образом, из окварцованных пород, сопровождаемых прослоями доломита.

Тело Д-4б представлено свитой пластов доломита мощностью около 35—40 м, перекрытой мраморами, видимая мощность которых доходит до 10—15 м. Оно вытянуто в широтном направлении, обнажаясь по простиранию около 150—200 м (абс. выс. 1980 м). Пласты круто падают на юг по азимуту $170^{\circ}-180^{\circ} < 75-80^{\circ}$. Доломиты выражены преимущественно желтыми и серыми цветами.

Тело Д-5 обнажается на восточном склоне южного отрога горы Алмалы, в 0,8 км к СВ от тела Д-3 (абс. выс. 2060 м). Мощность достигает около 130 м, значительную часть которой составляют мраморы с прослоями доломитизированного известняка. В нижней части толщи обнажаются желтовато-кромовые разности доломита мощностью в 25—30 м. Тело имеет азимут пад. СЗ $280^{\circ}-290^{\circ} < 40-45^{\circ}$, прослеживаясь по простиранию около 250 м.

Тело Д-6 выступает в 100—150 м к северу от предыдущего, отделяясь от него полосой наносов; вытянуто близко к меридиональному направлению, обнажаясь по простиранию слоев на 140—150 м. Размеры его точно не определены. Слои имеют азим. пад. ЗЮЗ $245^{\circ}-260^{\circ} < 35-40^{\circ}$. Мощность доходит до 160—170 м. Тело состоит почти целиком из типичных доломитов, если не считать прослой доломитизированного известняка мощностью в 6 м.

Тело Д-8/9 расположено на широком ЮВ отроге горы Алмалы, ограниченном с востока ущельем Ванки-дзор, на абс. выс. 2130 м; вытянуто в СВ направлении, прослеживаясь по простиранию на 600—650 м и местами скрываясь под делювием. Представлено пачкой пластов кремовежелтого доломита мощностью до 30 м. Элементы залегания определяются: азим. падения ЗСЗ $280^{\circ} < 38-45^{\circ}$. Опробование произведено по двум разрезам: в СВ и ЮЗ частях залежи, отстоящих друг от друга на 450—500 м.

Тело Д-10 обнажается на склоне отрога, примыкающего к предыдущему и ограниченного ущельями Ванки-дзор и Агдаш. Расположено на одной параллели с Д-8/9 (абс. выс. 2180 м). Связано с сел. Бжни тропой, удобной для вьючного транспорта. Представлено свитой пластов доломита серого и желтого цвета мощностью в 17—20 м, просланцаемых метаморфическими сланцами; по простиранию про-

слеживается около 200 м. Элементы залегания: азим. пад. ЗСЗ $275^{\circ} - 285^{\circ} < 34 - 40^{\circ}$.

Тело Д-11 расположено на гребне ЮЗ отрога горы Алмалы в 50—100 м к западу от Сули-Даринского мраморного тела (абс. выс. 2100 м). Представлено свитой пластов доломита мощностью в 12—13 м и вытянуто в меридиональном направлении. Залегание слоев определяется: азим. падения ЗСЗ $280^{\circ} < 70^{\circ} - 80^{\circ}$. По простиранию прослеживается на 100—120 м, перекрываясь к югу делювием. Опробование произведено двумя разрезами: в северной и южной частях. Доломиты выражены желтыми, жестовато-серыми и красновато-желтыми разностями.

Тело Д-12 встречается в 1 км к западу от сел. Бжни, на гребне отрога. Представлено свитой пластов доломита общей мощностью в 30—35 м, прослеживающейся по отрогу на 200—220 м. Тело это вытянуто в общем в меридиональном направлении. Залегание его несколько нарушено: в южной части обнаруживается азим. пад. ЮЮВ $160^{\circ} < 70^{\circ} - 75^{\circ}$, в северной части имеет азим. пад. ЮЗ $225^{\circ} - 235^{\circ} < 82^{\circ} - 86^{\circ}$. Доломиты представлены буровато-желтыми и серовато-желтыми разностями.

Кроме приведенных выше залежей, в районе месторождения обнаружен также ряд обнажений доломитов, формы и размеры которых еще не определены ввиду плохой их обнаженности. Все они изучены еще очень слабо и безусловно достойны серьезного внимания. Ниже приводится их местонахождение, элементы залегания и видимые размеры обнажений. Химический состав для всех обнажений сведен в таблице 2.

Таблица 2

(Анализы произведены в химической лаборатории Геологического Института АН Арм. ССР, аналитики А. А. Петросян и Э. Кюрегян)

Номера выходов	ММ образцов	Химический состав в %/о			
		СаО	MgO	Потеря при прокалив.	Нерастворим. остат.
Обнажение № 1	292	29,79	19,62	46,04	1,6
" № 2	676	35,35	16,61	44,96	1,32
" № 3	676a	31,07	17,53	44,14	6,12
" № 3	696a	31,06	20,02	44,44	2,56
" № 4	129	29,58	19,17	44,90	5,40
" № 5	393a	30,97	18,65	43,80	4,12
" № 6	164	30,86	20,06	45,42	2,60
" № 7	246	31,07	20,55	45,70	1,88
" № 8	666	29,15	18,17	41,24	8,16
" № "	666a	29,90	19,64	44,66	4,04

Обнажение № 1 — Констатировано на склоне юговосточного отрога горы Узун-Гюны, гипсометрически на 550 м ниже ее вершины. Мощность тела около 15 м, по простиранию прослеживается на 100—120 м. Залегание пластов: азим. пад. З— $275^{\circ} < 30^{\circ} - 40^{\circ}$.

Обнажение № 2 — Расположено на перевале Арзакан—Бжни на

северном склоне мульды. Размеры обнажения на поверхности: длина 20 м, ширина 5 м; элементы залегания не выяснены.

Обнажение № 3—Находится в 0,8 км к северу по отрогу от развалин сел. Даллар; выступает на круто падающей части отрога, ориентированного в СВ направлении. Видимая мощность тела 25 м. Залегание: азим. пад. ЗЮЗ $240^{\circ} < 40^{\circ}$.

Обнажение № 4—Наблюдается в средней части склона, ограниченного ущельями Кер-Мамед-Дара и Алибек-Алты-Дара (верховье Агверанской речки). Видимая мощность тела 3 м, простирается на СЗ 310° , падает на СВ.

Обнажение № 5—Расположено в 0,3 км выше (вдоль русла) устья первого левого притока речки Чорут-джур, впадающей в р. Даллар у северной окраины одноименной необитаемой деревни. Представлено мелкой антиклинальной складкой, имеющей в северной части азим. пад. СЗ $320^{\circ} < 84^{\circ}$, в южной—азим. пад. Ю $185^{\circ} < 50^{\circ}$. Видимая мощность 20—25 м.

Обнажение № 6—Находится у подножья северо-западного склона горы Хыдыр-Оглы-Даг, доходит почти до первого левого притока речки Алибек-Алты-Дара (верховье Агверанской речки), форма залегания тела не выяснена.

Обнажение № 7—Констатировано в северо-восточной части толщи мрамора на склоне между ущельями Сарджала-дараси и Кер-Мамед-Дара (верховье Агверанской речки). Залегание слоев: азим. пад. ЗЮЗ $250^{\circ} < 45^{\circ}$.

Обнажение № 8—Наблюдается в 1,7 км к СЗ от сел. Арзакан, выступая на узком, длинном, вытянутом в широтном направлении отроге (100—150 м выше его подножья), пересекаемом тропой Арзакан—Киращлу. Мощность тела достигает до 100 м. Залегание слоев: азим. падения ЗЮЗ $255^{\circ} < 14^{\circ}$. Представлен преимущественно брекчиевидным доломитом.

Транспортные условия для отдельных залежей месторождения доломитов весьма различны: в наиболее благоприятных в этом отношении условиях находится крупнейшая в районе залежь Д-1, расположенная в 3 км от сел. Арзакан, на стыке дорог, ведущих в с. Агверан и к мраморным карьерам Сули-Дара. Затем можно указать на залежи Д-4, Д-4а, Д-4б, обнажающиеся у колесной дороги, ведущей из Арзакана к сел. Бжни через маленький перевал. Остальные доломитовые тела расположены в сравнительно трудных для транспортировки условиях, поэтому при эксплуатации безусловно потребуют прокладки подъездных путей или устройства бремсбергов.

7. Промышленно-экономическая оценка

Доломиты Армянской ССР технологически пока не изучены. Месторождение не подвергалось также геологическим разведкам или

промышленному опробованию.¹ Однако, предварительные данные, полученные в результате поисково-исследовательских работ (1941 г.), говорят за то, что это месторождение заслуживает самого серьезного к нему внимания.

1. В районе Арзакана расположены крупные по своим запасам залежи типичных доломитов, химический состав которых нередко приближается к теоретическому.

2. Доломитовые тела обнажаются преимущественно на склонах гор в благоприятных для разработки условиях.

3. Ввиду хорошей обнаженности они при эксплуатации почти не потребуют вскрытных работ.

4. Район месторождения изобилует густой сетью речек, берущих свое начало из родников с превосходной питьевой водой. Таким образом, будущие промышленные предприятия здесь не будут встречать никаких затруднений в вопросах водоснабжения.

5. Преобладающая часть района покрыта лесом, который в состоянии в значительной мере удовлетворить нужды предприятия в лесоматериалах.

6. Доломитовые залежи могут разрабатываться 8—9 мес. в течение года, а для тела Д-1 возможно даже и круглый год.

7. Месторождение находится в 50 км от ж.-д. ст. Ереван, связано с нею шоссеиной магистралью протяжением в 35 км и лишь 15 км приходится на грунтовую дорогу, по которой в течение 8—9 мес. в году курсирует автотранспорт.

В будущем, когда в связи со строительством гидроэлектростанций Севано-Зангинского каскада железнодорожная линия дойдет до района с. Арзакан, месторождение будет отстоять на 5—6 км от железной дороги, что в значительной степени удешевит транспортные расходы и расширит объем перевозок.

8. Снабжение предприятия электроэнергией может осуществляться станциями Севано-Зангинского каскада, в частности Канакер-ГЭС, но в ближайшем будущем, когда будет построена крупнейшая в каскаде станция ГюмушГЭС, предприятия, работающие на доломитовом сырье, несомненно, будут питаться электроэнергией с этой станции, как наиболее близко расположенной (10—15 км) от месторождения.

Наличие больших запасов дешевой электроэнергии, полученной со станций Севано-Зангинского каскада, позволит поставить электроемкое производство получения металлического магния. Кроме того, доломиты Арзаканского месторождения могут быть использованы в целом ряде производств: в качестве огнеупора и как флюс в доменном процессе, в производстве вяжущих стройматериалов, в химическом, стекольном, керамическом и во многих других отраслях промышленности.

¹ Армянской конторой Цветметразведки с 1944 года начаты разведочные работы на участке Д-1.

Дальнейшее изучение месторождения, с нашей точки зрения, может быть осуществлено следующим путем: прежде всего следовало бы произвести промышленное опробование отдельных доломитовых тел, в первую очередь Д-1, Д-11, Д-6, Д-4 (а и б), а затем Д-8/9, Д-12, Д-5 и других, с параллельным изучением технологии доломитов в лабораторных и заводских условиях. Результаты такого рода исследований несомненно позволят всесторонне выяснить качество отдельных залежей и их пригодность в качестве сырья для той или иной отрасли промышленности. Имея, таким образом, качественную характеристику главнейших доломитовых тел, можно будет начать геолого-разведочные работы, с целью определения промышленных запасов наилучших сортов доломита.

Институт Геол. Наук
Академии Наук Арм. ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Арапов Ю. А.*—Докладная записка о сырьевой базе для производства магнезии. (Рукопись). Фонды Геологического Института АрмФАН'а.
2. *Батурич В. П.*—Справочное руководство по петрографии осадочных пород, ч. 1. Москва—Ленинград, 1932.
3. *Базилевич А. С.*—Доломитовая промышленность капиталистических стран. Неметаллические полезные ископаемые, т. 5, 1941 г., стр. 391—400.
4. *Багдасарян Г. П.*—Предварительный отчет о результатах полевых поисково-исследовательских работ на доломиты в Центральной части Армянской ССР. (Рукопись). Фонды Геологического Ин-та АрмФАН'а, Ереван, 1941 г.
5. *Белянкин Д. С., Лапин В. В. и Островский И. А.*—Исследование доломитизированных известняков в аншлифах в отраженном свете. Изв. Ак. Наук, 1940, № 2.
6. *Добрынина М. И.*—Доломит. Нерудные ископаемые, т. 1, 1926 г., Ленинград.
7. *Дымский Г. А., Маслов В. П., Синегуб Е. С., Шидловский.*—Доломит. Месторождения СССР. Неметаллические полезные ископаемые, т. 5, 1941. стр. 328—371.
8. *Коган Б. И.*—Анализ ресурсов воюющих коалиций по магнезию. Материалы II тома по минеральному стратегическому сырью зарубежных стран, Ак. Наук СССР, Москва, 1943 г. (Рукопись, Фонды ИГН АН Арм. ССР).
9. *Кочарова Ш.*—Доломит. Минеральные ресурсы Грузии. Тбилиси, 1933 г.
10. *Лапина А. Н.*—Рентгенографическое изучение доломитов. Неметаллические полезные ископаемые, т. 5, 1941 г., стр. 307—310.
11. *Малявкин С. ф.*—Карбонатные породы. Курс нерудных полезных ископаемых, часть II, 1935 г., стр. 104—108.
12. *Миропольский Л. М.*—О микрокристаллических доломитах, их генезисе и псевдоморфозах ангидрита и гипса по ромбоэдрам доломита в нижнепермских отложениях, Татарии Докл. АН СССР 1941 г., т. XXXII, № 8.
13. *Ниренштейн Д. А.*—Стабилизация доломита, обожженного при высоких температурах и проблема доломитовых огнеупорных изделий, „Огнеупоры“. 1938 г., № 10—11.
14. *Паффенгольц К. Н.*—Геологический очерк Арзаканского района. 1938 г. (Рукопись). Фонды Арм. ГУ.
15. *Пустовалов Л. В.*—Доломит. Определение понятия минералого-петрографическая и физико-химическая характеристика, происхождение и условия залегания, геологическое распространение в СССР. Методы распознавания в поле. Неметалли-

чекские полезные ископаемые, т. 5, 1941 г., стр. 306—307, 311—328. Москва—Ленинград.

16. Пустовалов Л. В.—Петрография осадочных пород, 1940 г. Москва—Ленинград.

17. Татарский Б. Б.—К вопросу о происхождении доломита. Записки минералогического общества, 1937 г., ч. 66.

18. Твенховел У. X.—Учение об образовании осадков, 1936 г.

19. Швецов М. С.—Петрография осадочных пород.

20. Шманенков И. В.—Применение доломита. Неметаллические полезные ископаемые, т. 5, 1941 г., стр. 374—390.

21. Шорохов Л. М.—Известняки, доломиты, песчаники и глины на Н. Тунгуске. Минеральное сырье, 1934 г., № 5.

Գ. Պ. Բագդասարյան

ԱՐՉԱՔԱՆԻ ԴՈՒՆՄԻՏՆԵՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԸ

Հայաստանի տերիտորիայի վրա առաջին անգամ դոլոմիտներ հայտնաբերվել են 1940 թ. Ախտայի շրջանում՝ Աղվերան—Արզաքան հատվածում, որը գտնվում է Չանգու գետի միջին հոսանքի աջ լանջին:

Հանքավայրի շրջանի վերընթաց գեոլոգիական կտրվածքում մասնակցում են.

ա. ստորին պալեոզոյի կամ մինչկեմբրիի մետամորֆային թերթաքարերը, որոնք պատուոված են գրանիտոիդների հնագույն խտրուղիաներով ու հիմքային բաղադրություն ունեցող երակային ապառներով.

բ. վերին կավճի կոնգլոմերատները, ավազաքարերն ու կրաքարերը.

գ. էոցենի կրաքարերը, ավազաքարերն ու տուֆֆիտները.

դ. նեոգենի հրաբխային զանգվածները.

ե. քվարտերի ալլուվիալ-դելյուվիալ նստվածքներն ու տրավերտինները:

Տեկտոնական տեսակետից այդ շրջանն իրենից ներկայացնում է ընդհանուր կովկասյան ուղղությունը տարածվող մի խոշոր անտիկլին, որը կառուցված է հիշյալ կտրվածքի մինչկայնոզոյան ապառներից ու բարդացած է մի շարք երկրորդական մանր ծալքերով: Անտիկլինի միջուկում մերկանում է պլեկատիվ և դիզյունկտիվ խախտումների ենթարկված ու միջորեական տարածում ունեցող մետամորֆային ապառների մի հզոր զանգված, որի առանձին հորիզոնները ներդաշնակորեն հերթափոխվում են դոլոմիտների ու մարմարների որոշակիորեն արտահայտված շերտերով, ըստ որում, առաջինները օժտված են համեմատաբար փոքր հզորություններով (20-ից մինչև 130—150 մետր) ու տիրապետող են զանգվածի ստորին հորիզոններում, իսկ վերջինները հզոր են (մինչև 250—300 մետր) և տիրապետող վերին հորիզոններում:

Ուտումաախրությունները ցույց են տվել, որ քիմիական անալիզի ենթարկված կարբոնատային ապառների 236 նմուշներից, որոնք վերցրվել էին մետամորֆային զանգվածի տարբեր մասերից, 57,2⁰/₀-ը համապատասխանում են դոլոմիտների բաղադրությանը, 27,1⁰/₀-ը կրաքարերի, իսկ մնացածը նրանց տարբերակների բաղադրությանը:

Գեոլոգիական քարտեզագրության նյութերի մշակման արդյունքների զուգադրությունն այս հանգամանքի հետ՝ բերում է այն եզրակացությունը,

որ սովյալ հանքավայրի գոլոմիտներն առաջացել են նստվածքառաջացման մինչև կալեդոնյան էպոխայում, ուրույն ֆիզիկո-քիմիական պայմաններում՝ օրգանական նյութերի քայքայումից առաջացած ածխածինը ամոնիումի և կրաքարային տղմի փոխաներգոծողութունից և կամ Մարինյակի հայտնի հավասարման համաձայն:

Գեոլոգիական հետազոտութունների հետևանքով հայտնաբերված են խոշոր պաշարներ ունեցող 12 գոլոմիտային կուտակումներ և 8 փոքր, վատ հետազոտված, ելքեր: Առաջիններից ամենամեծը, որը բարենպաստ փոխադրական պայմաններում է գտնվում, այժմ հետախուզվում է «Արմցվետ-մետրադվեդկա» տրեստի կողմից:

Ինչպես հայտնի է, ժամանակակից համաշխարհային պատերազմի կապակցությամբ գոլոմիտների կիրառման ասպարեզը զգալիորեն ընդարձակվել է և այժմ նրանք զիտվում են իբրև ստրատեգիական հումք, հատկապես իբրև մետաղական մագնեզիումի ստացման աղբյուր:

Էժան ելեկտրոններգիայի և գոլոմիտների զգալի պաշարների առկայությունը լայն նախադրյալներ է ստեղծում Հայկական ՍՍԽ-ում մետաղական մագնեզիում ստանալու համար:

Հենվելով ստրատիգրաֆիական սվյալների վրա, Հայաստանի գոլոմիտների հետազոտումն ուսումնասիրութուններն անհրաժեշտ է կազմակերպել հնագույն մետամորֆային թերթաքարերի ելքերի և ընդհանրապես կարբոնատային քարատեսակների լայն զարգացման շրջաններում:

ՀՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԳԵՄԻԱՅՈՒՄ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԳԵՄԻԱՅԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԺՈՂՈՎՐ

1944 թ. նոյեմբերի 23-ից մինչև 28-ը տեղի ունեցավ Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի Ընդհանուր ժողովը, ուր լավեցին հետևյալ զեկուցումները.

1. Ներածական խոսք ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Հ. Համբարձումյանի:

2. Ֆիզիոլոգիական պրոցեսների զարգացման օրինաչափությունները Գարվինի ուսմունքի տեսակետից (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Խ. Ս. Կոչտոյանց):

3. Մի քանի հարցեր՝ կապված Շ վիտամինի նյութափոխանակության հետ (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Հ. Պ. Բունիաթյան):

4. Բույսերի ձևառաջացման օրինաչափությունները (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Մ. Գ. Թումանյան):

5. Գրիգոր Մադիստրոսը որպես հայկական վաղ վերածննդի էպոխայի մեծագույն բժիշկ (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Լ. Ա. Հովհաննիսյան):

6. ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Մանուկ Աբեղյանը որպես հայ գրականության պատմաբան (պրոֆեսոր Խ. Ս. Սարգսյան):

7. Հայկական ՍՍՌ նոր տնտեսական քարտեզը (ավ. գիտ. աշխատող Ս. Ի. Խրիմյան):

8. Հայ ժողովրդի ծագման հարցի շուրջը (պրոֆեսոր Բ. Բ. Պրոտրովսկի):

9. Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի հիդրո-էլեկտրական լաբորատորիայի աշխատանքի հեռանկարները և հիդրավիկական հետազոտությունների զարգացումը Սովետական Միությունում (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Ի. Վ. Եղիազարյան):

10. Հյուսիսային Հայաստանի մետաղագեներան (գեոլոգ. պրոֆ. Թեկնածու Ի. Գ. Մաղաքյան):

11. Հեղուկ վառելանյութի ստացումը ածխաթթու գազի և էլեկտրոլիտիկ ջրածնի բազայի վրա (ՀՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ Վ. Ի. Իսազուլյանց):

12. Մագնիսումի և ալյումինիումի պրոբլեմը Հայաստանում (քիմ. գիտություն. Թեկնածու Մ. Վ. Դարբինյան, Մ. Գ. Մանվելյան և ավ. գիտ. աշխ. Գ. Պ. Բաղդասարյան):

13. Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի 1945 թ. գիտա-

հետադոտական աշխատանքների պլանը (ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Գուլքանյան):

ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Հ. Համբարձումյանի ներածական խոսքը

Թանկագին ընկերներ: Հայկական Սովետական Սոցիալիստական Ռեսպուբլիկայի Գիտությունների Ակադեմիայի Նախագահություն հանձնարարությամբ Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի ընդհանուր ժողովի երկրորդ նստաշրջանը հայտարարում եմ բացված:

Այն օրից ի վեր, երբ Սովետական Կառավարության որոշմամբ բացվեց Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիան, անցել է ընդամենը մեկ տարի: Սակայն ինչպիսի վիթխարի փոփոխություններ կատարվեցին մեր երկրում այդ մեկ տարվա ընթացքում: Հերոսական Կարմիր Բանակը գերմանական բարբարոսներին դուրս շարտեց մեր սրբազան երկրի սահմաններից և ներկայումս հաղթական ժարտեր է մղում թշնամու տերիտորիայում—Արևելյան Պրուսիայում և Հունգարիայի մայրաքաղաքի մատուցյներում:

Կարմիր Բանակը, մեր դաշնակիցների բանակների հետ միասին, պատրաստվում է վերջին, կործանիչ հարվածը հասցնելու հիտլերյան Գերմանիային:

Հետո չէ մեր վերջնական հաղթանակի տունը, սովետական ժողովուրդների հաղթանակի տունը: Սովետական բոլոր ժողովուրդների հետ միասին ուղեմահատում և թիկունքում հերոսաբար մարտնչում է հայ ժողովուրդը, որն այժմ նշում է իր ազատագրության 24-րդ տարեդարձը:

Հայ ժողովրդի ազատագրության այդ տարեդարձի հետ համընկնում է Հայկական Ակադեմիայի Ընդհանուր ժողովի ներկա նստաշրջանը, որը պետք է հանրագումարի բերի մեր գիտական կոլեկտիվի այս տարվա աշխատանքների արդյունքները: Մեր Ակադեմիայի ինստիտուտներն ընթացիկ արում զգալի աշխատանք են կատարել գիտության այն բոլոր բնագավառներում, որոնք ներկայացված են Ակադեմիայում. գեոլոգները գտել են նոր հանքային հարստություններ, քեմիկոսները Հայաստանի հումուսյանների հիման վրա կատարել են քիմիական միացությունների մի շարք արժեքավոր սինթեզներ, ֆիզիկոսներն ուսումնասիրել են կոսմիկական ճառագայթների հատկությունները և այդ բնագավառում արել են մի շարք հետաքրքրական գյուտեր. բիոլոգներն աշխատել են Հայաստանի բույսերի ու կենդանիների ուսումնասիրությամբ, բուսաբաններն զբաղվել են գյուղատնտեսական կուլտուրաների բերքատվությունը բարձրացնելու հարցերով:

Առանձնապես պետք է նշել այն աշխատանքները, որ կատարել է մեր Ակադեմիայի Հասարակական գիտությունների Բաժանմունքը: Այս բաժանմունքի գծով հրատարակվել են հայ ժողովրդի պատմության և հայոց գրականության պատմության վերաբերյալ մի շարք արժեքավոր գործեր, հրատարակվել են լեզվաբանական կարևոր աշխատանքներ, բառարաններ և այլն: Բացի նեղ գիտական աշխատանքից՝ Ակադեմիան կատարել է նաև գիտա-լուսավորական ծավալուն աշխատանք. կազմակերպված են բազմա-

թիվ դասախոսութիւններ լայն հասարակայնութեան համար, հրատարակված է գիտա-լուսավորական գրականութիւն:

Թեպետ մենք ունենք որոշ հաջողութիւններ, բայց կարելի է ասել, որ մեր Ակադեմիան դեռ նոր է միայն սկսել իրեն հանձնարարված գործը. դեռ կան այնպիսի մասնագիտութիւններ, որոնք միայն նոր պիտի մշակվեն մեզ մոտ և որոնց բնագավառում նույնիսկ աշխատանքն սկսված չէ: Առաջիկա տարում մենք պետք է լարենք մեր բոլոր ուժերն ու հնարավորութիւնները պարտիայի և կառավարութեան առաջադրանքները կատարելու համար, պետք է ավելի լավ օգնենք մեր մեծ հայրենիքին թշնամու դեմ վերջնական հաղթանակ տանելու և նոր տնտեսական ու կուլտուրական վերելքն ապահովելու գործում:

Պարտիան և կառավարութիւնը բարձր են գնահատել Հայկական ՍՍՌ Գիտութիւնների Ակադեմիայի գիտական կոլեկտիվի աշխատանքը, որն ուղղված է հօգուտ մեր հայրենիքի շահերի: Բավական է ասել, որ այս տարվա ընթացքում Ակադեմիայի 22 իսկական անդամներից 10 հոգի պարգևատրվել են Սովետական Միութեան շքանշաններով ու մեդալներով: «Լենինի» շքանշանով» և «Լենինգրադի պաշտպանութեան համար» մեդալով պարգևատրված է մեր Ակադեմիայի պրեզիդենտ, իսկական անդամ Հովսեփ Օրբելին: «Լենինի շքանշանով» պարգևատրվել են նաև իսկական անդամներ Լևոն Օրբելին և Ալեքսանդր Հակոբյանը: «Կարժիր Գրոշի» շքանշանով պարգևատրված են իսկական անդամներ Սահակ Կարապետյանը, Հրայր Բունիաթյանը, Խաչատուր Կոշտոյանցը, Միքայել Թումանյանը և Կոնստանտին Պաֆֆենգոյցը: Մեր Ակադեմիայի իսկական անդամ Լևոն Հովհաննիսյանն ընտրվել է Համամիութենական Բժշկական Գիտութիւնների Ակադեմիայի անդամ:

Այդ բարձր գնահատականները ցույց են տալիս, թե ինչպիսի ուշադիր և հոգատար վերաբերմունք ունի մեր սովետական կառավարութիւնը դեպի գիտութիւնը:

Մենք ապրում ենք մի երկրում, որտեղ ամբողջ հասարակակարգը կառուցված է գիտական հիմքերի վրա: Սովետական Միութեան ժողովուրդները մեծ խնամքով են վերաբերվում գիտութեանը: Գիտութիւնը թափանցիկ է մեր կյանքի բոլոր բնագավառները, մեր երկրի ամենահեռավոր անկյունները: Պատմութեան մեջ չի եղել այնպիսի մի ժամանակ և այնպիսի մի երկիր, երբ և որտեղ գիտութիւնն այնքան մեծ դեր խաղար, որքան խաղում է Սովետական Միութեան մեջ:

Այդ բոլորը մեզ պարտավորեցնում է ցույց տալ գիտական աշխատանքի նոր, բարձր օրինակներ, առաջավոր գիտական-ստեղծագործական միտքը հասցնել աննախընթաց բարձրութեան:

*
* *

Նոյեմբերի 28-ին, իր եզրափակիչ նիստում, Ընդհանուր Ժողովը լսեց ՀՍՍՌ Գիտութիւնների Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Գուլքանյանի զեկուցումը Ակադեմիայի 1944 թ. գիտա-հետազոտական աշխատանքների կատարման և 1945 թ. պլանի մասին: Զեկուցողը մանրամասն կանգ առավ այն պրոբլեմների վրա, որոնց ուսումնասիրութեամբ զբաղվել են Ակադեմիայի հիմնարկներում 1944 թ. ընթացքում, ինչպես և

այն պրորբլեմների, որոնցով հիմնարկներն զբաղվելու են 1945 թվականին:

Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Գուլբանյանի ղեկուցման շուրջը բացված մտքերի փոխանակութանը մասնակցեցին՝ Ակադեմիայի իսկական անդամներ Գ. Ղափանցյանը, Մ. Թումանյանը, Ա. Հակոբյանը, Ս. Կարապետյանը, ինչպես նաև ինստիտուտների ղիբկատորները և առանձին գիտ. աշխատողներ:

Ընդհանուր Ժողովն ընդունեց հետևյալ որոշումը.

Լսելով Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի վիցե-պրեզիդենտ, իսկական անդամ Վ. Գուլբանյանի ղեկուցումը Ակադեմիայի 1944 թ. աշխատանքների կատարողականի և 1945 թ. աշխատանքների պլանի մասին, Ակադեմիայի Ընդհանուր Ժողովը հիմնականում հավանություն է տալիս ներկայացրած պլանին և առաջարկում է Ակադեմիայի Նախագահությանը՝ սեղի ունեցած մտքերի փոխանակության հիման վրա պլանի մեջ մտցնել անհրաժեշտ լրացումներն ու փոփոխությունները: Ընդհանուր Ժողովն առաջարկում է Ակադեմիայի Նախագահությանը՝ իր գործնական աշխատանքների ընթացքում առավել չափով ուշադրություն դարձնել առաջավոր գիտություն և Ռեսպուբլիկայի տնտեսության համար կարևորագույն նշանակություն ունեցող պրորբլեմների վրա, ինստիտուտների գլխավոր ուժերը կենտրոնացնելով այդ պրորբլեմների շուրջը:

Ընդհանուր Ժողովի կողմից բուն և երկարատև օվացիայով է ընդունվում ժողովուրդների մեծ առաջնորդ ընկեր Ստալինին ողջույնի հեռագիր ուղարկելու առաջարկությունը:

Ակադեմիայի իսկական անդամ Լ. Հովհաննիսյանը կարդում է ողջույն-հեռագրի տեքստը, և դահլիճում օվացիայի նոր ալիք է բարձրանում, երբ նա արտասանում է ողջույնի եզրափակիչ բառերը՝ «Կեցցե մեր բարեկամ և սիրելի առաջնորդ Իոսիֆ Վիսսարիոնովիչ Ստալինը»:

Բուն ծափահարություններով է ընդունվում ՀԿ(բ)Պ Կենտկոմի քարտուղար ընկեր Գ. Հարությունյանին ողջույնի հեռագիր ուղարկելու առաջարկությունը: Ողջույն-հեռագրի տեքստը կարդում է Ակադեմիայի իսկական անդամ Գ. Ղափանցյանը:

*
*
*

Նոյեմբերի 23-ին, Ընդհանուր Ժողովի սեսիայի կապակցությամբ, բացվեց ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի ինստիտուտների և բաժանմունքների աշխատանքների ցուցահանդեսը: Հասարակական գիտությունների բաժանմունքում ցուցադրվեցին վերջին շրջանում Ակադեմիայի հրատարակած գործերը, մասնավորապես Ակադեմիայի իսկական անդամ հանգուցյալ Մանուկ Աբեղյանի «Հայոց հին գրականության պատմություն» խորագիրը կրող կապիտալ աշխատության առաջին հատորը, «Հայ ժողովրդի պատմության» ձեռնարկի առաջին մասը, Պատմության Ինստիտուտին կից Հայրենական պատերազմի պատմության կարճնետի ժողոված նյութերը և այլն:

Ֆիզիկո-մաթեմատիկական, բնական և տեխնիկական գիտությունների Բաժանմունքի հատվածում ցուցադրվեցին Փոքր Կովկասի մետալոգեն քարտեզը, Հայաստանի տուֆերի հետազոտության, Հայաստանի և մասնավորապես Երևան քաղաքի երկրաշարժների ուսումնասիրության վերաբերյալ

նյութերը, դոլոմիտից մագնիում ստանալու սխեման, հիդրո-էլեկտրական լարորատորիայի նախագիծը, Ջրա-էներգետիկ ինստիտուտի և Աստղադիտարանի աշխատանքները:

Բիոլոգիական գիտությունների Բաժանմունքի հատվածում ցուցադրվեցին Բույսերի գենետիկայի ինստիտուտի աշխատանքների վերին աստիճանի արժեքավոր արդյունքները: Այստեղ ցուցադրվեցին բամբակենու խոր ճերատման (որով զգալիորեն բարձրանում է բամբակենու բերքը և արագանում է նրա հասունացումը), ծխախոտի լրացուցիչ բերք և ցորենի արժեքավոր ձևեր ստանալու վերաբերյալ աշխատանքները, որ կատարել է Ակադեմիայի իսկական անդամ Վ. Գուլջանյանը: Ցուցադրվեցին տոմատի, կարտոֆիլի և այլ կուլտուրաների վեգետատիվ հիբրիդիզացիային վերաբերող նյութեր, այլև տեղական պտղատու կուլտուրաների (դեղձ, նուշ, սերկևիլ, սալոր, կեռաս և այլն) արժեքավոր տեսակներ: Բուսաբանական ինստիտուտը ցուցադրեց Հայաստանի Ֆլորայի նոր տեսակներ, իսկ Բուսաբանական այգին ծաղկաբույսերի և դեղաբույսերի գծով, ինչպես և Երևանի ցրտադիմացկուն արժեքավոր բույսերի հայտածման գծով կատարած աշխատանքները: Հետաքրքրական էին նաև Կենդանաբանական ինստիտուտի, Սևանի Հիդրո-բիոլոգիական կայանի և Միկրոբիոլոգիայի սեկտորի ցուցադրած աշխատանքները: Ֆիզիոլոգիայի ինստիտուտը ցուցադրեց Ակադեմիայի իսկական անդամ Հ. Բունիաթյանի այն աշխատանքները, որ նա կատարել է Շ վիտամինի գծով: Հետաքրքրական նյութեր ցուցադրեց հաբժշկության պատմությունն ուսումնասիրող հանձնաժողովը:

Գյուղատնտեսական գիտությունների Բաժանմունքի հատվածում ցուցադրվեցին կուլտուրական բույսերի ձևակազմավորման քնազավառում Ակադեմիայի իսկական անդամ Մ. Թումանյանի կատարած, տեսական և գործնական մեծ նշանակություն ունեցող աշխատանքների արդյունքները: Այդ աշխատանքները հնարավորություն են տալիս Արարատյան հարթավայրի պայմաններում ստանալ տարեկան երկու բերք (եգիպտացորենի, արախիսի և քունջութի) և այդ նույն կուլտուրաները մշակել նաև լեռնային շրջաններում: Երկրագործության ինստիտուտի նյութերի շարքում ցուցադրվեցին նաև ընդեղենների ու կարծր մարմինների ծավալը որոշելու մի նոր գործիք և յուղատու բույսերի սերմերի յուղի պարունակությունը որոշելու մի նոր մեթոդ, որոնց հեղինակն է գյուղատնտ. գիտ. թեկն. Ե. Մովսիսյանը:

Անասնապահության ինստիտուտի բաժնում ցուցադրվեցին Հայաստանի բուսականության քարտեզը, մարզագետիկաների և արոտավայրերի բարելավման գործում ձեռք բերած հաջողությունները, ինստիտուտի էքսպերիմենտալ բազայում աճեցրած ճագարների բարձրորակ մորթիներ, սովետական մարդեր և անասնաբուծության քնազավառում կատարած գիտական աշխատանքի արդյունքները: Գինեգործության և խաղողաբուծության ինստիտուտը ցուցադրեց գինու, խաղողի տեղական սորտերը և այլն: Էկոնոմիկայի սեկտորը ցուցադրեց Հայաստանի հետաքրքրական և բովանդակալից տնտեսական քարտեզը:

Ց Ա Ն Կ

ՀՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ «ՏԵՂԵԿԱԳՐԻ» (ԲՆԱԿԱՆ
ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ) ՄԵՋ 1944 Թ. ԶԵՏԵՂՎԱԾ ՇՈՂՎԱԾՆԵՐԻ

Ժողովուրդների Մեծ Առաջնորդ Իոսիֆ Վիսսարիոնովիչ
ՍՏԱՒԻՆ: (Նամակ՝ ընդունված ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի
բացմանը նվիրված հանդիսավոր նիստում, 1943 թ. նոյեմբերի 29-ին):
№ 1—2, էջ 3

ՍՍՌ ժողովուրդներ, ընկեր Միկոյանին: (Նամակ՝ ընդունված ՀՍՍՌ
Գիտությունների Ակադեմիայի բացմանը նվիրված հանդիսավոր նիստում,
1943 թ. նոյեմբերի 29-ին):
№ 1—2, էջ 9

ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի պրեզիդենտ Վլադիմիր Լեոն-
տևիչ Կոմարովին: (Նամակ՝ ընդունված ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի
բացմանը նվիրված հանդիսավոր նիստում, 1943 թ. նոյեմբերի 29-ին):
№ 1—2, էջ 15

Հայկական ՍՍՌ ժողովուրդներում—Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների
Ակադեմիա կազմակերպելու մասին:
№ 1—2, էջ 19

Հայկական ՍՍՌ ժողովուրդներում—Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների
Ակադեմիայի իսկական անդամների առաջին կազմի մասին:
№ 1—2, էջ 23

Արձանագրություն № 1 Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադե-
միայի ընդհանուր ժողովի, 29 նոյեմբերի 1943 թ.:
№ 1—2, էջ 27

Աստիճանաբար

Ակադ. Վ. Հ. Համբարձումյան — Վերջնական օպտիկական հաս-
տատվության ցրող և կլանող միջավայրի վերաբերյալ խնդրի միաշափ դեպքի
մասին:

№ 1—2, էջ 31

Էներգետիկա

Մ. Մ. Լեբեդեվ—Էլեկտրոկայանների նախագծման ժամանակ տրն-
տեսման սխեմաները կիրառելու հարցի շուրջը:

№ 1—2, էջ 37

Գիւմիա

Մ. Տ. Դանդյան — Ar HN—CS—NHA₂ տիպի տիոկարբամիդի
ածանցյալների ռեակցիան թթուների հետ:

№ 4, էջ 3

Մ. Վ. Դարբինյան և Մ. Հ. Մելիքյան — Մծուճբածխածնի
ստացման մասին ծծումբից և ացետիլենից:

№ 5—6, էջ 51

Գ. Տ. Թադևոսյան և Ա. Գ. Թերզյան — Մեթիլցիկլորութիկար-
բինոլի դեհիդրատացիան:

№ 1—2, էջ 73

Գ. Տ. Թադևոսյան և Մ. Գ. Թութերյան — Դի(γ-քլորկրո-
տիլ)-բարբիտուրաթթվի մասին:

№ 5—6, էջ 29

Գ. Տ. Թադևոսյան և Մ. Հ. Մելիքյան — Բրոմաջրածնական
թթվի ազդեցութունը մեթիլցիկլորութիկարբինոլի վրա:

№ 5—6, էջ 23

Գ. Տ. Թադևոսյան, Մ. Հ. Մելիքյան և Մ. Գ. Թութերյան
— Ծ-քլոր-γ,δ հեքսենաթթվի թթվային սապնեցումը:

№ 5—6, էջ 37

Ակադ. Վ. Ի. Իսազուլյանց — Պենիցիլին — նոր հակաբակտերիալ
պրեպարատ:

№ 1—2, էջ 53

Ակադ. Ա. Ի. Իսազուլյանց — Սինթեզներ 1,3-դիքլորբութեն-2-ի
բազայի վրա: Հաղորդում 4-րդ:

№ 5—6, էջ 3

Ակադ. Վ. Ի. Իսազուլյանց և Գ. Մ. Մկրյան — 2,4-դիքլոր-
բուտեն-2-ի օքսիդացումը:

№ 5—6, էջ 17

Գ. Մ. Մկրյան — Հալոիդջրածնի պոկումը ածխաջրածինների պո-
լիհալոիդ արտածյալներից հեղուկ ամիակի միջոցով:

№ 5—6, էջ 45

Գեոլոգիա

Յու. Ա. Աբապով — Կալադաշ լեռան շրջանի սինեխոո-դիորիտների
պետրոգրաֆիայի մասին:

№ 5—6, էջ 103

Գ. Տ. Բադդասարյան — Արզաքանի դոլոմիտների հանքավայրը:

№ 5—6, էջ 125

Ա. Ա. Գաբրիելյան—Նոր տվյալներ Սեանա լճի մակարդակի տատանումների վերաբերյալ:

№ 5—6, էջ 91

Ակադ. Ա. Ն. Զավարիցկի—Հայաստանի չորրորդական հրաբխայնության մի քանի դժեբրը:

№ 5—6, էջ 73

Ի. Գ. Մադաքյան և Հ. Տ. Էարապետյան—Մեծ-Չորի պղինձարսենիում-անագի հանքավայրը:

№ 1—2, էջ 79

Ս. Ս. Մկրտչյան—Նոր տվյալներ հարավային Զանգեզուրի ստրատիգրաֆայի վերաբերյալ:

№ 4, էջ 21

Ս. Ս. Մկրտչյան—Փիրոդուղանի պղինձ-մոլիբդենի հանքավայրը:

№ 1—2, էջ 99

Բիոլոգիա

Ակադ. Վ. Հ. Գուլբանյան—Ծխախոտի հավելյալ բերքի ստացումը:

№ 1—2, էջ 133

Ակադ. Մ. Գ. Թումանյան—Պեքսիկում ցորենի ծագումը:

№ 1—2, էջ 109

Ակադ. Մ. Գ. Թումանյան—Փոփոխականության առջացումը բույսերի օնտոգենեզի ընթացքում որպես բնության օրինակաբերություն:

№ 3, էջ 3

Ս. Ս. Խաչատրյան—Կարտոֆիլի պալարների հեշտությամբ ձևավորման հատկության ժառանգումը վեգետատիվ հիբրիդիզացիայի ժամանակ:

№ 4, էջ 35

Ակադ. Ն. Գ. Խոլոզնիյ—Ատմոսֆերայի օրգանական նյութերը և նրանց դերը կենդանի բնության մեջ:

№ 3, էջ 31

Ռ. Մ. Ղալաչյան—Ազլուտինացնող պոլիվալենտ շիճուկի կիրառումը Bact. atrofaciens Mc Cull-ը հայտարարելու համար:

№ 4, էջ 49

Ա. Ա. Մկրտչյան և Ա. Ա. Եղիկյան—Յորենների հիբրիդիզացիան ազատ փոշոտման միջոցով:

№ 3, էջ 17

Գ. Հ. Սուրմենյան և Ա. Ա. Մկրտչյան—Ցանքի ժամկետի ազդեցությունը թարմ պալարներով ամառային ցանքից ստացած կարտոֆիլի օսլայի պարունակության վրա:

№ 4, էջ 43

Փ. Գ. Ս ա ռ ու խ ա ն յ ա ն — *Torulopsis* ցեղի շաքարասնկերի աճը դարձանի հիդրոլիզատի վրա:

№ 3, էջ 43

Վ. Ի. Վ լ ա դ ի մ ի Ր ո վ — Անդրկովկասի ֆորեզների ծագման մասին:

№ 1—2, էջ 145

Բոսանիկա

Մ. Խ. Չ ա յ լ ա խ յ ա ն և Ա. Ա. Մ ի հ Ր ա Ր յ ա ն — Թիթեոնածաղիկ բույսերի արմատապարհների զարգացման վրա ազդողական մնդի ունեցած ազդեցության հարցի շուրջը:

№ 3, էջ 23

Կ. Ս. Վ լ ա դ ի մ ի Ր ո վ — Հայաստանի գետերի և լճերի միկրոֆլորայի ուսումնասիրության շուրջը:

№ 4, էջ 59

Զոոլոգիա

Թ. Մ. Ս ո ս ն ի խ ի ն ա — Լենինական քաղաքի կրծողները:

№ 3, էջ 53

Վ. Ի. Վ լ ա դ ի մ ի Ր ո վ — Սևանի իշխանի գետային ձկնը:

№ 3, էջ 61

Ա. Ա. Բ ի խ ա ե Ր — Ակնարկ ՍՍԹՄ *Chrysobothris* սեռին պատկանող բզեզների մասին (Coleoptera, Buprestidae)

№ 4, էջ 69

Ցեխնալոգիա

Խ. Հ. Գ ի մ Վ ո Ր գ յ ա ն — Թրժված կավային նյութի ունագինոզրաֆիկ հետազոտությունը:

№ 5—6, էջ 59

Գրախոսություն

Չ ա Ր Ղ Ս Վ ի ն գ Ղ — Ռեզեններացիա և վեգետատիվ բաղմացում: (Գ. Գ. Յարոշենկո):

№ 4, էջ 79

Խ. Բ ա ու պ — Բուսաբանական պրոբլեմները բորեալ Ամերիկայում: (Պ. Գ. Յարոշենկո):

№ 3, էջ 73

Նեկրոլոգ

Ալեքսանդր Պավլովիչ Գերասիմով: (Ակադ. Կ. Պաֆֆենգոլց):

№ 4, էջ 83

Перечень статей, помещенных в „Известиях“ (серия „Естественные науки“) Академии Наук Арм. ССР за 1944 год.

ВЕЛИКОМУ ВОЖДЮ НАРОДОВ ИОСИФУ ВИССАРИОНОВИЧУ СТАЛИНУ. (Письмо, принятое на торжественном заседании, посвященном открытию Академии Наук Армянской ССР, 29 ноября 1943 г.)

№ 1—2, стр. 6

Совнарком Союза ССР, тов. Микояну. (Письмо, принятое на торжественном заседании, посвященном открытию Академии Наук Армянской ССР, 29 ноября 1943 г.)

№ 1—2, стр. 12

Академия Наук Союза Сов. Соц. Республик, Президенту Владимиру Леонтьевичу Комарову. (Письмо, принятое на торжественном заседании, посвященном открытию Академии Наук Армянской ССР, 29 ноября 1943 г.)

№ 1—2, стр. 17

В Совнаркоме Армянской ССР—Об организации Академии Наук Армянской ССР.

№ 1—2, стр. 21

В Совнаркоме Армянской ССР—О первом составе действительных членов Академии Наук Армянской ССР.

№ 1—2, стр. 25

Протокол № 1 общего собрания Академии Наук Арм. ССР от 29 ноября 1943 г.

№ 1—2, стр. 29

Астрономия

Акад. В. А. Амбарцумян. Об одномерном случае задачи о рассеивающей и поглощающей среде конечной оптической толщины.

№ 1—2, стр. 31

Энергетика

М. М. Лебедев. К вопросу применения экономичных схем при проектировании электрических станций.

№ 1—2, стр. 37

Химия

М. Т. Дангян. Реакция производных тиомочевины типа $ArHN-CS-NHAr$ с кислотами.

№ 4, стр. 3

М. В. Дарбинян и М. О. Меликян. О получении сероуглерода из серы и ацетилена.

№ 5—6, стр. 51

Акад. В. И. Исагулянц. Пеницилин—новый антибактериальный препарат.

№ 1—2, стр. 53

Акад. В. И. Исагулянц. О синтезах на базе 1,3-дихлорбутена-2. Сообщение IV.

№ 5—6, стр. 3

Акад. В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян. Окисление 2,4-дихлорбутена-2. Сообщение 1.

№ 5—6, стр. 17

Г. М. Мкрян. Отщепление галоидоводорода от полигалоидных производных угловодородов при помощи жидкого аммиака. Сообщение II.

№ 5—6, стр. 45

Г. Т. Татевосян и М. О. Меликян. Действие бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол.

№ 5—6, стр. 23

Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тутерян. Кислотное омыление δ -хлор- γ , δ -гексиновой кислоты.

№ 5—6, стр. 37

Г. Т. Татевосян и А. Г. Терзян. Дегидратация метилциклобутилкарбинола.

№ 1—2, стр. 73

Г. Т. Татевосян и М. Г. Тутерян. О ди(γ -хлоркротил)-барбитуровой кислоте.

№ 5—6, стр. 29

Геология

Ю. А. Арапов. К петрографии сиенитодиоритов горы Каладаш (Армения).

№ 5—6, стр. 103

Г. П. Багдасарян. Арзаканское месторождение доломитов.

№ 5—6, стр. 125

А. А. Габриелян. Новые данные по колебаниям уровня озера Севан.

№ 5—6, стр. 91

Акад. А. Н. Заваридский. Некоторые черты четвертичного вулканизма Армении.

№ 5—6, стр. 73

И. Г. Магакьян и О. Т. Карапетян. Менц-дзорское месторождение медно-мышьяково-оловянных руд.

№ 1—2, стр. 79

С. С. Мкртчян. Пирдоуданское медномолибденовое месторождение.

№ 1—2, стр. 99

С. С. Мкртчян. Новые данные по стратиграфии южного Зангезура.

№ 4, стр. 21

Биология

В. И. Владимиров. О происхождении форелей Закавказья.

№ 1—2, стр. 145

Р. М. Галачян. Применение поливалентной агглютинирующей сыворотки для обнаружения *Bact. atrofaciens* Mc. Cull.

№ 4, стр. 49

Акад. В. О. Гулкянян. Получение добавочного урожая табака.

№ 1—2, стр. 133

А. А. Мкртчян и А. А. Егикян. Гибридизация пшениц путем свободного опыления.

№ 3, стр. 17

Ф. Г. Сарухянян. Рост дрожжей из рода *Torulopsis* на гидролизате соломы.

№ 3, стр. 43

Г. А. Сурменян и А. А. Мкртчян. Влияние сроков посадки на содержание крахмала в клубнях картофеля при летних посадках свежубранными клубнями.

№ 4, стр. 43

Акад. М. Г. Туманян. Происхождение пшеницы персикум.

№ 1—2, стр. 109

Акад. М. Г. Туманян. Возникновение изменчивости в онтогенезе растений как закономерное явление в природе.

№ 3, стр. 3

С. С. Хачатрян. О наследовании свойства легкой проращиваемости клубней картофеля при вегетативной гибридизации.

№ 4, стр. 35

Акад. Н. Г. Холодный. Органические вещества атмосферы и их роль в живой природе.

№ 3, стр. 31

Ботаника

К. С. Владимирова. К изучению микрофлоры рек и озер Армении.

№ 4, стр. 59

М. Х. Чайлахян и А. А. Меграбян. К вопросу о влиянии азотистого питания на развитие клубеньков на корнях бобовых растений.

№ 3, стр. 23

Зоология

В. И. Владимиров. Речная форма севанской форели.

№ 3, стр. 61

А. А. Рихтер. Обзор златок рода *Chrysobothris* СССР (Coleoptera, Buprestidae).

№ 4, стр. 69

Т. М. Соснихина. Грызуны города Ленинакана.

№ 3, стр. 53

Технология

Х. О. Геворкян. Рентгенографическое исследование продуктов обжига глинистого вещества.

№ 5—6, стр. 59

Библиография

Чарлз Свингл. Регенерация и вегетативное размножение. (Г. Д. Ярошенко).

№ 4, стр. 79

Х. Рауп. Ботанические проблемы в бареальной Америке. (П. Д. Ярошенко).

№ 3, стр. 73

Некролог

Александр Павлович Герасимов. (Акад. К. Н. Паффенгольц).

№ 4, стр. 83

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Վիմհա

52

Ակադ. Վ. Ի. Իսագուլյանց. Սինթեզներ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի բազայի վրա: Հաղորդում IV	3
Ակադ. Վ. Ի. Իսագուլյանց յեվ Գ. Մ. Մկրյան. 2,4-դիքլորբուտեն-2-ի օքսիդացումը	17
Գ. Տ. Թադևլոսյան յեվ Մ. Ն. Մելիքյան. Բրոմաչլրածնական Թթվի ազդեցությունը մեթիլցիկլոբութիլվարբենոլի վրա	23
Գ. Տ. Թադևլոսյան յեվ Մ. Գ. Թուրքյան. Դի(γ-քլորիլրոաիլ)-բաբբիտուրաթթվի մասին	29
Գ. Տ. Թադևլոսյան, Մ. Հ. Մելիքյան յեվ Մ. Գ. Թուրքյան. Ծ-քլոր-γ, ծ-հեքսենաթթվի թթվային սաղնեցումը	37
Գ. Մ. Մկրյան. Հալոիդ ջրածնի պոկումը ածխաջրածինները պոլիհալոիդ արտա- ծյալներից հեղուկ ամիակի միջոցով	45
Մ. Վ. Գարբինյան յեվ Մ. Հ. Մելիքյան. Ծծումբածխածնի ստացման մասին ծծումբից և ացետիլենից	51

Տեխնոլոգիա

Խ. Հ. Գեվարգյան. Թրծված կավային նյութի ռենագենոգրաֆիկ հետազոտությունը	59
---	----

Երկրաբանություն

Ակադ. Ա. Ն. Զավարիցիի. Հայաստանի չորրորդական հրաբխայնության մի քանի դժեբը	73
Ք. Ա. Գարբինյան. Նոր ավյալներ Սևան լճի մակարդակի տատանումների վերաբերյալ	91
Յու. Ա. Արապով. Կալադա լեռան շրջանի սինենիտո-դիորիտների պետրոգրաֆիայի մասին	103
Գ. Պ. Բաղդասարյան. Արդաբանի գոլումիտների հանքավայրը	125
Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայում	143
Ցանկ ՀՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի «Տեղեկագրի» (Բնական գիտություն- ների սերիա) մեջ 1944 թ. դետեղված հոդվածների	149

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Химия	
✓ <i>Акад. В. И. Исагулянц.</i> О синтезах на базе 1,3-дихлорбутена-2. Сообщение IV	3
✓ <i>Акад. В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян.</i> Окисление 2,4-дихлорбутена-2. Сообщение I	17
✓ <i>Г. Т. Татевосян и М. О. Меликян.</i> Действие бромистоводородной кислоты на метилциклобутилкарбинол	23
✓ <i>Г. Т. Татевосян и М. Г. Тутерян.</i> О ди(γ-хлоркротил)-барбитуровой кислоте	29
✓ <i>Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тутерян.</i> Кислотное омыление δ-хлор-γ,δ-гексиновой кислоты	37
✓ <i>Г. М. Мкрян.</i> Отщепление галоидоводорода от полигалоидных производных углеводов при помощи жидкого аммиака. Сообщение II	45
✓ <i>М. В. Дарбинян и М. О. Меликян.</i> О получении сероуглерода из серы и ацетилена	51
Технология	
✓ <i>Х. О. Геворкян.</i> Рентгенографическое исследование продуктов обжига глинистого вещества	59
Геология	
✓ <i>Акад. А. Н. Заварицкий.</i> Некоторые черты четвертичного вулканизма Армении	73
✓ <i>А. А. Габриелян.</i> Новые данные по колебаниям уровня озера Севан	91
✓ <i>Ю. А. Арапов.</i> К петрографии сиенитодiorитов горы Каладаш (Армения)	103
✓ <i>Г. П. Багдасарян.</i> Арзаканское месторождение доломитов	125
✓ В Академии Наук Армянской ССР	143
✓ Перечень статей, помещенных в „Известиях“ (серия „Естественные науки“) Академии Наук Арм. ССР за 1944 год	149



CONTENTS

	Page
Chemistry	
<i>V. I. Isagulyants</i> . Synthesis on the basis of 1,3-dichlorobuten-2	3
<i>V. I. Isagulyants and G. M. Mkrian</i> . Oxidation of 2,4-dichlorobuten-2	17
<i>G. T. Tatevossian and M. H. Melikian</i> . The action of hydrobromic acid on methycyclobuthylcarbinol	23
<i>G. T. Tatevossian and M. G. Tuterian</i> . Di(γ -chlorocrotyl)barbituric acid	29
<i>G. T. Tatevossian, M. H. Melikian and M. G. Tuterian</i> . The acid saponification of δ -chloro- γ , δ -hexonic acid	37
<i>G. M. Mkrian</i> . Splitting off haloidhydrogen from polyhaloid derivates of hydro- carbons by means of liquid ammonia	45
<i>M. V. Darbinian and M. H. Melikian</i> . Obtaining of carbon-disulphide from sulphur and acetylene	51
Technology	
<i>H. O. Gevorkian</i> . X-ray investigation of products of burning a clay substance	59
Geology	
<i>A. N. Zavaritsky</i> . Some features of quaternary volcanism of Armenia	73
<i>A. A. Gabrielyan</i> . New evidence on oscillations of Sevan lake level	91
<i>I. A. Arapov</i> . On petrography of syenite-diorites of Kaladash mountain (Armenia)	103
<i>G. P. Bagdasarian</i> . The Arzaquan deposit of dolomites	125
In the Academy of Sciences of the Armenian SSR	143

Խմբագրական կոլեգիա
Редакционная коллегия

Պատկերապատկերի Գիտությունների ակադեմիայի Ա. Գ. ԱՐԱՐԱՏՅԱՆ
Отв. редактор выпуска Заслуж. деят. науки А. Г. АРАРАТЯН

Подписано к печати 14.5. 1945 г.

Объем 10 п. л. В п. л. 46.800 уч.-авт. зн. и 53,500 печ. зн.

Тираж 500. ВФ 01090. Заказ № 534. Изд. № 235

Типография Академии Наук Арм. ССР. Ереван, ул. Абовяна № 104