

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Н. С. КУРНАКОВ, И. Б. ФЕЙГЕЛЬСОН, А. Г. БЕРГМАН

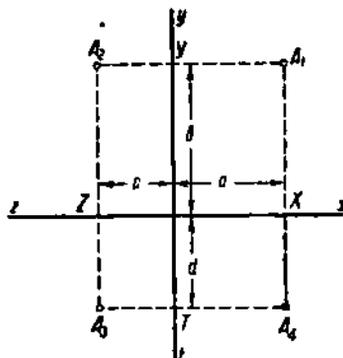
**ЦИКЛОХРОНОГРАММЫ СОЛЯНЫХ ОЗЕР.**

Озеро Эльтон 1932—1936 гг.

Сложные физико-химические процессы, протекающие во времени в соляных озерах, могут быть легко расшифрованы благодаря применению методов многомерной геометрии.

В сложном комплексе природных соляных равновесий мы имеем, с одной стороны, независимые химические факторы—соляные компоненты, а с другой,—ряд физических факторов: время, температура и др.

Одним из достижений физико-химического анализа и применения к нему топологии является приравнение компонентов и факторов в сложных физико-химических диаграммах. Упрощая состав соляных озер и отбирая лишь наиболее существенные компоненты, можно для огромного большинства их свести число независимых компонентов к трем: взаимная система  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  при четырех взаимных солях имеет с точки зрения правила фаз Гиббса три независимых компонента, так как количество четвертой соли подчиняется взятому количеству первых трех солей. Вода является четвертым компонентом. Присоединяя сюда еще температуру, влажность воздуха и время, мы получаем всего семь топологических «компонентов». Диаграмма состояния такой системы изображается фигурой шестого измерения. Эта фигура может быть представлена в виде комплекса проекций. Скауте <sup>(1)</sup> один из первых предложил метод тетрад для представления на плоскости элементов пентагопа—простейшей фигуры четвертого измерения (фиг. 1). Более сложные диаграммы также могут быть изображены комбинацией проекций; в частности точки гексагопа—гексадами точек, г птагопа—октетом точек.



Фиг. 1.

Благодаря пятилетнему непрерывному изучению годовичного цикла крупнейшего в Европе соляного озера Эльтон, проведенному Центральной соляной станцией в г. Саратове И. Б. Фейгельсон и Н. А. Шлезингер, при участии А. П. Лариной, А. А. Кожевниковой, Е. В. Петуховой, накоплен исключительный по богатству материал <sup>(2)</sup>. Пробы рапы и донных солей отбирались ежедекадно, метеорологические наблюдения—еже-

дневно три раза. Всего имеется до 300 озерных анализов, а также за три года около 150 анализов опытного бассейна.

Весь этот материал был подвергнут детальному физико-химическому анализу на базе изотермических диаграмм  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  и  $45^\circ$ , исследованных Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным<sup>(3)</sup>, М. А. Опыткиной<sup>(4)</sup>, Н. К. Воскресенской<sup>(5)</sup>, А. Г. Бергман, Н. С. Домбровской и Г. М. Унжаковым, и полной политермы взаимной системы из хлоридов и сульфатов натрия и магния, исследованной в интервале от полного замерзания  $-36^\circ$  до  $+25^\circ$  в Государственном институте прикладной химии<sup>(6)</sup> А. Г. Бергманом, А. П. Палкиным, Е. Н. Варасовой, В. С. Егоровым, А. И. Заславским, Н. П. Лужной, С. С. Синани, М. Ю. Тиссен, Г. В. Уставщиковой и др.

В итоге из 300 озерных точек после исключения тождественных и близких составов, а также резко уклоняющихся от равновесия точек (вследствие выпадения дождей и т. п.), 125 точек по отдельным годам были нанесены на диаграммы вида, представленного на фиг. 1. Вычерченные годичные циклы были сведены на общей диаграмме в виде непрерывной кривой за пять лет, которую мы предлагаем назвать циклохронограммой. На базе этой диаграммы нами выведены как средний годовой цикл за 5 лет, так и два частных цикла—для сухих лет 1934, 1935, 1936 гг. и для влажных лет 1932 и 1933 гг.

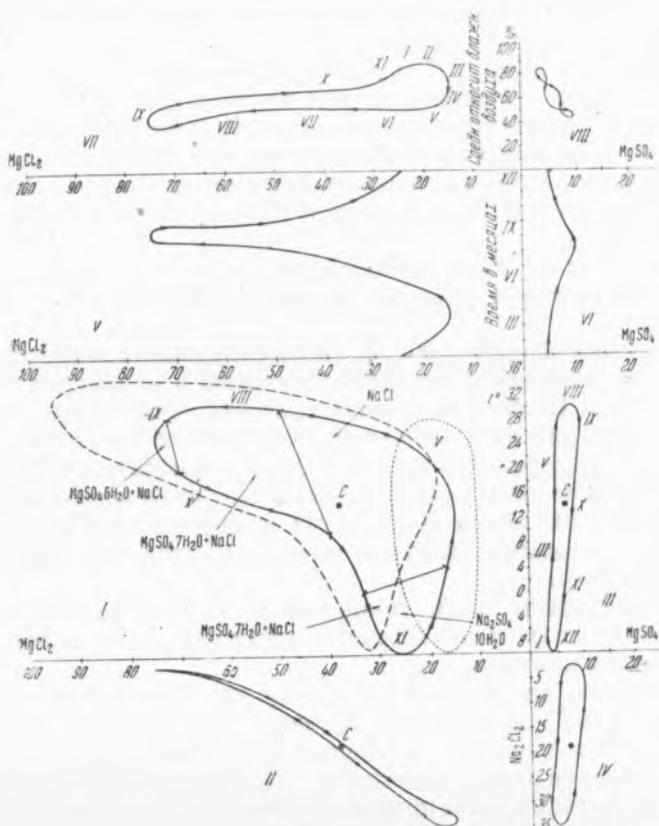
Кривые среднего годичного цикла дают в виде восьми диаграмм-проекций по 6 осям: время, температуру, среднюю относительную влажность воздуха,  $MgCl_2-Na_2Cl_2-MgSO_4$ —для каждого состава восьми точек.

На фиг. 2 стрелки указывают направление движения цикла в отдельных частных проекциях. Поперечными черточками указаны начала выделения или конец растворения донных фаз, а также взаимные переходы твердых фаз.

Остановимся лишь на описании цикла в наиболее характерном квадранте: температура— $MgCl_2$ . Сплошной кривой обозначен средний годовой цикл, пунктирами: точечным—средний цикл мокрых лет (1932, 1933 гг.), а прерывистым—средний цикл сухих лет. Начнем описание с среднего нормального цикла с мая, когда на дне озера всегда имеется лишь одна донная фаза—хлористый натрий. По мере испарения и повышения температуры рапы в июле, при содержании  $MgCl_2$  около 50 молекул и при температуре ее  $29^\circ$  начинается садка смешанной соли (sel mixte  $NaCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), по мере дальнейшей концентрации до 76 молекул  $MgCl_2$  происходит переход семиводного гидрата  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  в шестиводный  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . Средний максимум накопления  $MgCl_2$ —75 молекул при  $25^\circ$ . С падением температуры рассола до  $+10^\circ$  концентрация  $MgCl_2$  снижается до 40 молекул, причем происходит растворение сульфата магния смешанной соли, который предварительно при концентрации около 70 молекул снова гидратируется до семиводной соли. Необходимо особо подчеркнуть явление гистерезиса, наблюдаемое в осенний период при гидратации и растворении сель-микст. Это запаздывание вызвано понижением температуры, вследствие чего существование сель-микст по политерме взаимной системы может иметь место при более низких концентрациях  $MgCl_2$ ; запаздывание обуславливается также и вследствие пассивных сопротивлений (при установлении равновесий). С ноября в качестве донной фазы мы имеем снова только  $NaCl$  в температурном интервале от  $+10^\circ$  до  $0^\circ$ . Дальнейшее понижение температуры до  $-8^\circ$  при концентрации хлористого магния в 33 молекулы приводит к выделению крио-сельмикст (новый термин для обозначения смешанных солей, образующихся при низких температурах). Увеличивающееся разбавление рассола вызывает образование мирабилита при температурах от  $-8^\circ$  до  $+4^\circ$  и концентрации  $MgCl_2$  от 26 до 17 молекул, сопровождающееся исчезновением  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

Дальнейшее повышение температуры рассола снова приводит нас к единственной донной фазе NaCl и замыканию годового цикла.

Мы должны различать два периода существования NaCl в качестве единственной донной фазы: первый со второй половины марта до июля



Фиг. 2.—Циклохронограмма оз. Эльтон.

в концентрационном интервале от 15 до 50 молекул  $MgCl_2$  и температурном от  $+4^\circ$  до  $+29^\circ$ ; второй с ноября по декабрь, который описан выше. Кроме того необходимо отметить выпадение мирабилита совместно с бигидратом хлористого натрия при  $-8^\circ$  и концентрации 29 молекул  $MgCl_2$ , а также выпадение бигидрата хлористого натрия при  $-10^\circ$  и 36 молекул  $MgCl_2$ . За весь период 1932—1936 гг. ни разу не наблюдалось выпадение льда, что вполне соответствует и данным политермы взаимной системы.

Для годового цикла сухого года (фиг. 2, прерывчатый пунктир) концентрация хлористого магния колеблется от 19 до 95 молекул, а температура от  $-10^\circ$  до  $+35^\circ$ . В этом цикле расширяется область существования сель-микст с  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  и почти исчезает область образования глауберовой соли в зимний период.

Для годового цикла влажного года концентрация  $MgCl_2$  колеблется от 12 до 28 молекул, температура от  $+28^\circ$  до  $-10^\circ$ . В зимний период при температуре ниже  $0^\circ$  выделяется исключительно глауберова соль, а в летний и осенний период лишь NaCl; полностью отсутствует выделение сель-микст.

Из циклов остальных квадрантов мы отметим лишь цикл второго квадранта:  $MgCl_2-Na_2Cl_2$ , повторяющий собой изотерму тройной системы:  $H_2O-Na_2Cl_2-MgCl_2$ .

В результате вывода и анализа циклохромограмм озера Эльтон за 5 лет непрерывных наблюдений мы впервые получаем полный и завершённый цикл озера, выраженный в проекциях многомерной диаграммы и полностью согласующийся с политерной взаимной системы  $\text{Na}, \text{Mg} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$ . Мы приходим также к понятию среднего состава самосадочного озера и температуры рапы; для Эльтона может быть принято: 18 молекул  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ , 39 молекул  $\text{MgCl}_2$  и 7 молекул  $\text{MgSO}_4$  при средней температуре  $+14^\circ.5$ . Эта точка является центром тяжести фигур проекций—циклохромограммы, но не является равновесным реальным составом рассола (С).

Данные и закономерности, полученные для циклохромограммы Эльтона, могут быть распространены на другие озера сульфатно-магниевого типа климатического пояса Эльтона (III зона по классификации проф. А. А. Каминского).

Отметим, что по составу и коэффициенту метаморфизации рапа озера Эльтон приближается к соляным озерам, образующимся при испарении морской воды.

Для уточнения области крайних низких и крайних высоких температур необходимо продолжить и углубить ведущиеся в настоящее время исследования Эльтона. Необходимо также провести аналогичные исследования годовых циклов для озёр иного типа (хлор-магниевого, хлор-кальциевого, сульфатного, борсодержащего и др.) и иных климатических зон, озёр как связанных, так и не связанных с морем. В этот цикл исследования должны быть безусловно включены Кара-Бугаз и Перекопские озера. Даваемые нами циклохромограммы являются одним из методов контроля при изучении режима озёр.

Циклохромограммы озёр, построенные для основных компонентов состава и основных факторов климата, могут служить физико-химической характеристикой климата.

В заключение необходимо отметить, что циклохромограммы озёр, включающие в себе координаты времени, способствуют плодотворному внедрению этой координаты в физико-химический анализ, что углубляет наше представление о природе вещества. Кроме того применение циклохромограмм будет иметь большое прикладное значение как при проектировании соляных комбинатов, так и в процессе эксплуатации соляных промыслов.

Дальнейшее исследование циклохромограмм озёр и физико-химической характеристики климата нами продолжается.

Поступило  
21 X 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Н. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie. Erster Teil. Die lineare Räume (1902). <sup>2</sup> И. Б. Фейгельсон и Н. А. Шлезингер, Проблемы оз. Эльтон, вып. 1 (1936). <sup>3</sup> Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Сборник «Кара-Бугаз» (1930). <sup>4</sup> Н. С. Курнаков и М. А. Опыхтина, ИФХА, IV, вып. 2 (1928). <sup>5</sup> Н. К. Воскресенская, ЖПХ, 3, вып. 3 (1930). <sup>6</sup> А. Г. Бергман и др., Тр. Урало-Кузб. сессии А. Н. II, 467—480 (1932).