

М. Г. ВАЛЯШКО

К ПОЗНАНИЮ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В РАЗВИТИИ СОЛЯНЫХ ОЗЕР

(Представлено академиком В. И. Вернадским 8 III 1939)

I

РАЗДЕЛЕНИЕ ОЗЕР ПО ПРИЗНАКУ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗЕРНОГО РАСТВОРА

Изучение соляных озер, как одной из фаз миграции в земной коре природных вод и растворенных в них солей, представляет большой научный и практический интерес. К настоящему моменту мы уже имеем в основном исследованным ряд главных озерных районов Союза (Кулундинская степь, Крым, Калмыцкая область, Урало-Эмбенский район), а охвачено изучением еще большее количество озерных районов (Средняя Азия, Казахстан, Восточная Сибирь). Многочисленные экспедиции, отправляемые ежегодно на соляные озера во все края Союза, и исследования, посвященные их изучению, накапливают огромный фактический материал, открывая все новые и новые богатства. Появляется возможность и назревает потребность обобщения накопленного материала.

В настоящей серии работ делается попытка разобраться на основании имеющегося опыта в основных процессах и подметить некоторые общие закономерности развития соляных озер.

По современным воззрениям соляное озеро представляет собой сложную водную, химически весьма подвижную систему, направление процессов в которой (смещение равновесия) зависит от физико-химической природы и свойств компонентов (солей), образующих соляную массу озерного раствора, его концентрации и всех окружающих условий, обуславливаемых залеганием озера (материала дна, окружающих пород и почв, питающих вод, климатических факторов и т. п.). Изменения в этих условиях вызывают в озерном растворе смещение равновесия, стремление к новой устойчивой при данных условиях форме или, иными словами, вызывают процессы, непрерывно в той или иной степени изменяющие состав озерного раствора. Таким образом задачей изучения соляных озер является нахождение закономерностей изменения состава озерного раствора в зависимости от перемены во внешних условиях (1,2). Эта точка зрения тесной зависимости состава и условий не в застывшем состоянии, а в непрерывном развитии кладется нами в основу настоящего исследования.

Солевой состав рапы озер весьма многообразен, а число солей, входящих в него, достаточно велико и, пожалуй, даже трудно учитываемо.

Для физико-химика, рассматривающего озеро, как равновесную систему, задачей первостепенной важности является выделить то минимальное число солей из всех растворенных в рапе озера, которое характеризовало бы озеро с физико-химической стороны и позволило бы дать теоретическую основу для исследования изучением в лаборатории необходимых свойств систем, образованных этими солями (важнейшим свойством надо считать совместную растворимость при различных температурах).

Невозможность изучения такой равновесной системы для каждого отдельного озера требует для плодотворного их изучения выявления нескольких основных типов, которые позволили бы, с одной стороны, охватить все многообразие составов озерных растворов, сведя их к основным химическим типам с наименьшим количеством компонентов, с другой, — позволили бы определить и выразить в простейших реакциях взаимную связь этих типов. Прежде чем перейти к решению этой основной задачи, необходимо несколько остановиться на тех концентрационных условиях, которые позволяют нам считать озеро соляным.

Воды озер являются одной из разновидностей природных вод, которые академик В. И. Вернадский по концентрационному признаку делит на три основных класса, намечая для них следующие границы (3,5):

- | | |
|---------------|--|
| 1. Пресные | с содержанием минеральной части до 0.1% вес. |
| 2. Соляные | » » » » от 0.1 до 5.0% вес. |
| 3. Рассольные | » » » » 5.0 % вес. и выше |

Под минеральной частью здесь понимаются растворенные в воде сторонние молекулы воды, вещества без растворенных газов. Практически можно считать за минеральную часть сухой остаток от высушивания воды. Граница концентрации—0.1% вес.—не является случайной и близка к естественной, определяемой характером развивающейся в пресной воде жизни, резко отличной от таковой вод соленых. Что же касается границы соленых и рассольных вод, то академик В. И. Вернадский считает ее основной, хотя и оговаривает, что выше этой концентрации в рассоле преобладают гидратные комплексы взамен превалирующих до этого ионов.

Применяя эту классификацию для разделения озер по концентрации их воды, мне кажется удобным внести следующие изменения:

Во-первых, границу концентрации для озер с водами солеными и рассольными снизить до 3.5% вес. Последнее удобно в том отношении, что очень много соляных озер генетически прямо или косвенно связано с океаном и морем, концентрацию воды которого мне кажется рациональным принять за границу разделения озер с солеными водами и рассольными⁽¹⁾.

Во-вторых, для озер с концентрацией воды выше 3.5% вес. установить название соляные взамен рассольных и часто употребляемого—соленых, как более отвечающего существу разбираемого объекта и исключая индивидуальную вкусовую сторону в оценке.

В-третьих, промежуточную группу озер с водами минерализации 0.1—3.5 % именовать озерами солоноватыми во избежание невольной возникающей путаницы благодаря установившейся в литературе и практике терминологии озер, называемых солеными с концентрацией рассолов много выше 3.5% с редким только добавлением характеристики «самосадочные». Таким образом мы получим следующую схему для подразделения озер по концентрации их воды:

- | | |
|----------------------|--|
| 1. Озера пресные | с концентрацией озерного раствора до 0.1% вес. |
| 2. Озера солоноватые | » » » » от 0.1 до 3.5% вес. |
| 3. Озера соляные | » » » » от 3.5% вес. и выше |

Все наши дальнейшие рассуждения относятся к озерам соляным, т. е. с концентрацией раствора выше 3.5% вес., существующим в условиях поверхности земли*.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Валяшко, Тр. VI Мендел. съезда, II, в. 1, стр. 620 (1935). ² А. Е. Рыковсков, Задачи работ по геохимии солей, Тр. совещания химиков ГГРМ.
³ В. И. Вернадский, Природа, № 9 (1924). ⁴ В. И. Вернадский, История минералов земной коры, II, вып. 1, История природных вод (1933).

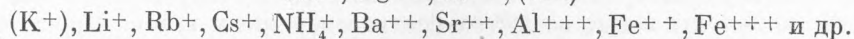
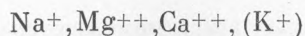
II

ОПЫТ ЕСТЕСТВЕННОЙ КЛАССИФИКАЦИИ СОЛЯНЫХ ОЗЕР ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ИХ РАССОЛОВ

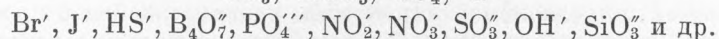
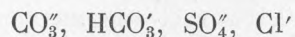
Исходя из задач, определяемых выше, сделаем попытку вывести интересующие нас основные химические типы природных озерных рассолов из физико-химических свойств растворов, образованных компонентами природных вод.

Обратимся для этого к составу соляной массы озерного раствора, который мы будем рассматривать в ионах, по мере надобности связывая их в соли принятым способом, т. е. согласно с диаграммой растворимости (по порядку выделения). Ионы, которые можно встретить в ощутимых количествах в рассолах соляных озер, суть:

К а т и о н ы:



А н и о н ы:



Как анионы, так и катионы можно разбить на две категории: 1) главных (верхняя строчка в каждой группе) и 2) второстепенных (нижняя строчка). К главным мы относим те ионы, количество которых значительно, присутствие их постоянно или является характерным для того или другого типа озера, обуславливая его физико-химическое лицо; второстепенные же ионы встречаются обычно в очень малых количествах, и присутствие их непостоянно.

Из приведенного выше перечня к главным катионам будут относиться Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , спорным катионом является K^+ ; будучи по своим химическим свойствам аналогом натрия и встречаясь часто в соляных озерах в довольно значительных количествах, он, казалось бы, должен быть отнесен к главным катионам. Но некоторые особенности, связанные с отношением к нему коллоидов и живого вещества, быстро уводящих его из раствора, заставляют нас относить калий к 1-й категории условно. Остальные катионы принадлежат ко 2-й категории.

Из анионов к главным будут относиться CO_3' , HCO_3' , SO_4' и Cl' . К этой же категории могут быть отнесены Br' , $\text{B}_4\text{O}_7'$, но в виду весьма небольших количеств, в которых они встречаются в рассолах, мы позволяем себе отнести их ко 2-й группе. Остальные анионы, поставленные во второй строке, принадлежат к анионам 2-й категории.

* Для таких озер, которые связаны (своим происхождением, питанием и т. д.) с морем (существующим), концентрация воды которого ниже океанской (например Черное море, 2.0%), границей этой надо считать концентрацию воды данного моря, с которым озеро связано. Таким образом граница эта будет несколько зависеть от условий залегания и генезиса озера для приморских озер.

В дальнейшем при выводе типов соляных озер мы будем вести рассуждения только относительно главных ионов 1-й категории, не касаясь 2-й, хотя некоторые из них например: K^+ , Br' , B_4O_7 , имеют очень большое практическое значение. Таким образом мы можем теперь рассматривать рапу соляного озера как ту или иную комбинацию упомянутых выше 7 или 8 ионов 1-й категории в водном растворе. Многочисленные исследования растворимости водных систем, содержащих эти ионы, произведенные многими исследователями, позволяют нам дать не только качественную, но и количественную их характеристику.

Рассмотрим возможные комбинации указанных анионов и катионов в водном растворе, исходя из физико-химических свойств соответственных систем, принимая анионы за независимые, а катионы за зависимые переменные.

Случай I. Все 4 аниона CO_3'' , HCO_3' , SO_4'' и Cl' присутствуют в растворе; из катионов могут быть в растворе $Na^+(K^+)$ и следы Mg^{++} и Ca^{++} .

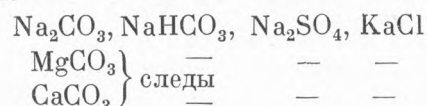
Случай II. Из анионов отсутствуют CO_3'' и $HCO_3'*$, присутствуют SO_4'' и Cl' ; из катионов тогда могут быть $Na^+(K^+)$, Mg^{++} и небольшие количества Ca^{++} (в более концентрированных растворах отсутствует).

Случай III. Из анионов отсутствуют: CO_3'' , HCO_3' , SO_4'' , присутствует только Cl' . Из катионов тогда могут быть все, т. е. $Na^+(K^+)$, Mg^{++} , Ca^{++} .

Соответственно разобранным трем случаям можно разделить рассолы соляных озер по их химическому составу на следующие три категории: 1) углекислый или карбонатный тип; 2) сернокислый или сульфатный тип; 3) хлоридный тип. Каждый из этих типов рассолов может быть охарактеризован своим солевым составом и коэффициентами, выводимыми из химического анализа [подобно введенному акад. Н. С. Курнаковым⁽²⁾]. Разберем подробнее каждый из трех типов рассолов.

I. Углекислый или карбонатный тип.

а) Солевой состав:

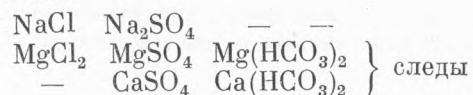


б) Коэффициент, характеризующий состояние озера:

$$K_I = \frac{\text{Сумма карбон. щелочей}}{Na_2SO_4} = \frac{[Na_2(K_2)CO_3 + Na(K)HCO_3]}{Na_2SO_4}$$

II. Сернокислый или сульфатный тип.

а) Солевой состав:

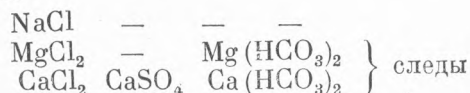


б) Коэффициенты, характеризующие состояние озера:

$$K_I = \frac{[Na_2SO_4]}{MgSO_4}; \quad K_{II} = \frac{[MgSO_4]}{MgCl_2}$$

III. Хлоридный тип.

а) Солевой состав:



* Казалось бы более последовательным исключить только CO_3'' , оставляя HCO_3' , но получение таких растворов в лаборатории сопряжено с определенными мероприятиями, а в природе тем более они невероятны (то же относится и к рассолам, содержащим только CO_3'').

б) Коэффициент, характеризующий состояние озера:

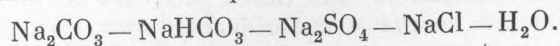
$$K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}$$

Коэффициенты, характеризующие принадлежность озера к тому или иному типу, которые мы вслед за акад. Н. С. Курнаковым (1, 2) назовем коэффициентами метаморфизации, будут изменяться от типа к типу рассола следующим образом (см. таблицу).

$$K_I = \frac{\sum \text{карб. щел.}}{Na_2SO_4} \quad K'_{II} = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4} \quad K''_{II} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2} \quad K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}$$

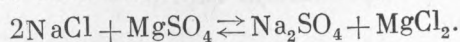
Карбонатный тип	n	∞	—	—
Сульфат-ный тип } I	o	n	∞	—
} II	—	o	n	∞
Хлоридный тип	—	—	o	n

Хотя в природных рассолах, и сульфатных и хлоридных, всегда присутствуют следы анионов CO_3^{2-} и HCO_3^- , а в хлоридном еще и SO_4^{2-} , влияние их настолько мало, что не меняет основного физико-химического лица озера. Для карбонатного типа основной равновесной системой, которая характеризует физико-химические процессы в озере, будет:



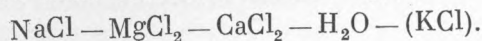
Сюда же может быть введен K^+ и $B_4O_7^{2-}$.

Для сульфатного типа основной системой будет:



Для полноты сюда же можно ввести K^+ и Ca^{2+} .

Для хлоридного типа основная система будет:



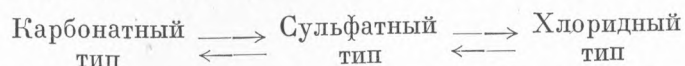
Изучение различных свойств и построение химических диаграмм для этих равновесных систем дает нам возможность постигнуть основные физико-химические процессы, происходящие в озере. Проверка предлагаемой классификации на большом числе (свыше 500) анализов рассолов соляных озер самого различного генезиса, географического местоположения и условий залегания показывает, что выведенные три простейших химических типа рассолов охватывают все многообразие составов соляных озер земного шара*.

Сопоставляя предложенную нами классификацию соляных озер по химическому составу их рассолов с существующей, мы видим, что наша классификация является по существу развитием первой генетической классификации соляных озер, предложенной акад. Н. С. Курнаковым (3), разделившим соляные озера на два, генетически между собой связанных класса, соответствующих нашему сульфатному и хлоридному типам. Мы вводим еще один—карбонатный—тип рассола и тем, восполняя существенный пробел, делаем классификацию универсальной. При этом введенный

* Группа так называемых кислых озер—с содержанием в растворе свободных серной и соляной кислот, достигающих в отдельных случаях значительной концентрации озерного раствора (например Green Lake), выпадает из этой классификации. Но эти озера для своего существования требуют совершенно специфических условий и не являются образованиями устойчивыми.

карбонатный тип рассола находится в той же генетической связи с сульфатным типом рассола (который соответствует 1-му классу классификации акад. Н. С. Курнакова), как сульфатный тип с хлоридным (2-й класс акад. Н. С. Курнакова), что для последнего случая установлено акад. Н. С. Курнаковым и затем подтверждено рядом исследователей. Но связь эта, как будет видно из дальнейшего изложения, является более подвижной, и направление процесса метаморфизации зависит от физико-географических и химических условий, в которых озеро находится.

Схематически эта связь может быть представлена в следующем виде:



Стрелки слева направо указывают направление нормального хода метаморфизации (метаморфизации 1-го рода), а справа налево—обратного (метаморфизация 2-го рода).

Поступило
9 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. В а л я ш к о, Методика физико-химических исследований соляных озер, в серии Методика комплексных исследований минеральных озер, ЦНИГРИ (1935).
² Н. С. К у р н а к о в, Метаморфизация рассолов Крымских соляных озер, Зап. минер. о-ва, **34** (2) (1896). ³ Н. С. К у р н а к о в и С. Ф. Ж е м ч у ж н ы й, Магниево озеро Перекопской группы, Изв. Акад. Наук, стр. 137 (1917).