

Н. А. ШЛЕЗИНГЕР, Ф. П. ЗОРКИН и Е. В. ПЕТУХОВА

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАИНИТА**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 10 XII 1939)

Открытие в Озинках (Саратовская область) залежей каинита поставило на очередь детальное изучение объема его кристаллизации с целью выяснения условий образования каинита в природе и превращения его в другие соли при заводской переработке.

Нами изучено поле кристаллизации каинита в системах  $K^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--}$  и  $K, Na^+, Mg^{++}/Cl^-, SO_4^{--}$  при температурах 35° и 55°. Первая является наивысшей, имеющей значение в геохимии современных соленых озер Прикаспийской низменности, вторая особенно интересна своими парагенезисами. Мы работали по обычному изотермическому методу, обращая особое внимание на действительное достижение равновесия и идентифицирование донных фаз.

Полученный нами по de Schulten'у (1) промытый спиртом, высушенный в токе сухого воздуха и анализированный препарат каинита несколько не расплывался на воздухе [в противоположность имеющимся в литературе указаниям (2)], равным образом не разлагался при комнатной температуре при промывании абсолютным спиртом. Каинит не отдает заметно воды и при продолжительном хранении над крепкой серной кислотой или фосфорным ангидридом даже при 60° (3). Как показали наши опыты, в этих условиях каинит в течение 20 суток отдал только галоскопическую воду. Удельный вес каинита оказался равным 2,13, что отвечает литературным данным так же, как и его мелкокристаллическая структура и кристаллооптические показатели.

Состав равновесных растворов, выраженный в молекулярной форме

Таблица 1

Система:  $K_2Cl_2 + MgSO_4 + H_2O$  при 35°

| Обозначение точек диаграммы | Твердые фазы<br>$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и сверх того:                      | Жидкая фаза в мол. на 1 000 мол. воды |          |          | Число опытов, по данным которых вычислено среднее | Число дней насыщения в отдельных опытах |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                             |                                                                                   | $K_2Cl_2$                             | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ |                                                   |                                         |
| R                           | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$ . . . . .                      | 2,8                                   | 91,2     | 6,9      | 1                                                 | 26                                      |
| Q                           | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl$ . . . . .                                    | 8,6                                   | 74,6     | 4,3      | 4                                                 | 15—17                                   |
| P                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + KCl$ . . . . .                                | 13,7                                  | 50,1     | 14,2     | 3                                                 | 25—27                                   |
| W                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$<br>( $7H_2O?$ ) . . . . . | 12,0                                  | 50,7     | 20,0     | 4                                                 | 16—35                                   |
| Y                           | $MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$ . . . . .                                | 5,1                                   | 81,1     | 14,5     | 2                                                 | 17                                      |

Таблица 2

Система:  $K_2Cl_2 + Na_2Cl_2 + MgSO_4 + H_2O$  при  $35^\circ$ 

| Обозначение точек диаграммы | Твердые фазы<br>$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O + NaCl$ и<br>сверх того:     | Жидкая фаза в молекулах на 1000 мол. воды |           |          |          | Число опытов, по данным которых вычислено среднее | Число дней насыщения в отдельных опытах |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|----------|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                             |                                                                            | $Na_2Cl_2$                                | $K_2Cl_2$ | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ |                                                   |                                         |
| R                           | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$                         | —                                         | 4,2       | 88,4     | 7,6      | 3                                                 | 10—31                                   |
| Q                           | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl$ . . . . .                             | 4,9                                       | 7,9       | 72,0     | 4,6      | 2                                                 | 10                                      |
| P                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + KCl$ . . . . .                         | 8,1                                       | 14,3      | 43,3     | 14,4     | 2                                                 | 20                                      |
| W                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O (7H_2O?)$ . . . . . | 6,9                                       | 6,7       | 44,5     | 23,9     | 2                                                 | 15                                      |
| Y                           | $MgSO_4 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$ . . . . .                         | —                                         | 3,4       | 81,7     | 12,4     | 2                                                 | 10                                      |

Результаты нашего исследования даются в табл. 1—4, понятных без объяснений. Они приводятся также в форме диаграмм.

Таблица 3

Система:  $K_2Cl_2 + MgSO_4 + H_2O$  при  $55^\circ$ 

| Обозначение точек диаграммы | Твердые фазы<br>$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ и сверх того: | Жидкая фаза в мол. на 1000 мол. воды |          |          | Число опытов, по данным которых вычислено среднее | Число дней насыщения в отдельных опытах |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                             |                                                              | $K_2Cl_2$                            | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ |                                                   |                                         |
| R                           | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O$ . . . . . | 8,59                                 | 94,98    | 4,46     | 2                                                 | 25                                      |
| Q                           | $KCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . . . . .               | 10,81                                | 82,63    | 3,21     | 3                                                 | 16—22                                   |
| P                           | $KCl + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ . . . . .           | 25,83                                | 44,02    | 14,18    | 3                                                 | 12—18                                   |
| O                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$   | 16,70                                | 49,28    | 16,30    | 2                                                 | 15—21                                   |
| S                           | $MgSO_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ . . . . .        | 5,10                                 | 63,40    | 22,20    | 1                                                 | 37                                      |

Таблица 4

Система:  $K_2Cl_2 + Na_2Cl_2 + MgSO_4 + H_2O$  при  $55^\circ$ 

| Обозначение точек диаграммы | Твердые фазы<br>$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O + NaCl$ и<br>сверх того:     | Жидкая фаза в мол. на 1000 мол. воды |           |          |          | Число опытов, по данным которых вычислено среднее | Число дней насыщения в отдельных опытах |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------|----------|----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                             |                                                                            | $Na_2Cl_2$                           | $K_2Cl_2$ | $MgCl_2$ | $MgSO_4$ |                                                   |                                         |
| R                           | $MgSO_4 \cdot H_2O + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$                         | 0,30                                 | 4,80      | 87,23    | 4,10     | 2                                                 | 23                                      |
| Q                           | $KCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . . . . .                             | 0,43                                 | 10,21     | 78,66    | 3,32     | 2                                                 | 20                                      |
| O                           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + KCl$ . . . . . | 15,24                                | 18,89     | 31,14    | 15,47    | 2                                                 | 45—60                                   |
| S                           | $MgSO_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ . . . . .                      | 0,83                                 | 4,27      | 72,56    | 10,26    | 2                                                 | 20                                      |



вым и близко подходит (кроме  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ) к указанному D'Ans'ом<sup>(6)</sup>. Кристаллооптическое изучение донных фаз подтвердило наличие в них всех пяти перечисленных твердых солей.

Уже указано выше, что каинит, повидимому, надо считать вторичным минералом. Наши опыты приводят к тому же выводу. Мы неоднократно пытались получить каинит изотермическим сгущением растворов, отвечающих его полю кристаллизации, но получали каждый раз вместо каинита карналлит с примесью других солей. Очевидно, благодаря сложности состава каинита его образование настолько замедляется, что первоначально выпадают другие соли, хотя и менее устойчивые в данных условиях, но гораздо быстрее кристаллизующиеся.

Для того чтобы ближе подойти к природным условиям вторичного образования каинита, мы попытались воспроизвести его получение из минералов, в парагенезе с которыми он встречается в Озинском соляном куполе.

При постановке опыта мы исходили из следующих солей: карналлита (1 мол.) + кизерита (1,174 мол.) + сильвина (0,109 двойных мол.). Количество солей и прибавленной к ним воды (9,5 мол.) были рассчитаны так, чтобы наряду с каинитом получался раствор, отвечающий полю его кристаллизации. В качестве такового мы избрали раствор среднего состава между нашими точками Q и S (табл. 3).

Мы ожидали следующую реакцию:  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1,174 \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0,109 \text{K}_2\text{Cl}_2 + 9,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{MgCl}_2 + 0,109\text{K}_2\text{Cl}_2 + 0,174 \text{MgSO}_4 + 13,674 \text{H}_2\text{O})$ , где в скобках помещены вещества, перешедшие в раствор.

Все соли растирались в ступке, обливались рассчитанным количеством воды и помещались в закрытой колбе в термостат при  $55^\circ$ . По истечении 55 суток произведенное кристаллооптическое исследование с полной несомненностью показало наличие в донной фазе значительного количества каинита наряду с непрореагировавшим еще карналлитом.

Таким образом доказана возможность вторичного образования каинита из кизерита и карналлита в условиях, близких к природным.

Химическая лаборатория Нижне-Волжского  
геолого-разведочного треста  
Саратов

Поступило  
7 III 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. H. van't Hoff, Исследование условий образования океанических соляных отложений, стр. 142, ОНТИ (1936). <sup>2</sup> Курс минералогии под ред. А. К. Болдырева, Н. К. Разумовского и Е. В. Черных стр. 405, ОНТИ (1936). <sup>3</sup> Sp. Volte, ZS. f. phys. Chem., 80, 354 (1912). <sup>4</sup> Н. С. Курнаков и Д. Н. Шойхет, Изв. сектора ф.-х. анализа, X, 313 (1938). <sup>5</sup> I. c., стр. 163. <sup>6</sup> D'Ans, Kali, 9 (1915). <sup>7</sup> Н. С. Курнаков и В. И. Николаев, Изв. сектора ф.-х. анализа, X, 333 (1938). <sup>8</sup> Н. А. Шлезингер, Ф. П. Зоркин, А. П. Ларина, Уч. зап. Саратов. гос. ун-та, т. XV, вып. 1 (1940).

\* При образовании Озинского и других соляных куполов температура в  $55^\circ$  легко могла быть достигнута благодаря выделению тепла за счет работы сил, вызывавших движение огромных масс горных пород при подъеме купола.