

Я. Я. ДОДОНОВ, Л. В. ЕФЕРОВА и В. С. КОЛОСОВА

**ОПЫТ ПОФРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СОЛЕЙ ИЗ
ХЛОРКАЛЬЦИЕВЫХ РАССОЛОВ НЕКОТОРЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД
САРАТОВСКОГО ГАЗОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 IX 1948)

Минеральный состав вскрытых буровыми работами подземных вод Саратовского газового месторождения охарактеризован И. Б. Фейгельсоном (1, 2), который установил их классификацию и зависимость степени минерализации от глубины залегания водоносных горизонтов.

В 1942—1945 гг. вода одной из самоизливающихся скважин (№ 7) верейского горизонта, с глубины 380—450 м, применялась для варки поваренной соли, но без использования маточных растворов, насыщенных хлоридами кальция и магния. В поисках путей переработки этих маточников мы исследовали рассолы другой самоизливающейся скважины (№ 12), подающей воду с более глубокого горизонта — серпуховской свиты визейского яруса (752—760 м), так как при тождестве минерального состава концентрация солей в ней была почти в два раза выше, чем в скважине № 7, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Аналитическая характеристика подземных вод верейского горизонта и серпуховской свиты района Саратовского газового месторождения

Стратиграфическое положение водоносного горизонта	Ионы в процентах						Примечание
	Cl'	SO ₄ ''	K·	Mg··	Ca··	Sr··	
Средний карбон, верейский горизонт, скваж. № 7	3,2737	0,0050	не обн.	0,1212	0,3414	не обн.	Анализы И. Б. Фейгельсона (1) Анализы авторов
	2,79	отс.	0,0435	0,1174	0,3256	следы	
Нижний карбон, серпуховская свита, скваж. № 12	6,2716	0,0142	не обн.	0,2181	0,7925	не обн.	Анализы И. Б. Фейгельсона (1) Анализы авторов
	6,08	отс.	0,0790	0,2551	0,6045	0,0538	

Отношение содержания кальция к магнию в водах обеих скважин удовлетворяло условиям, необходимым для кристаллизации тахгидрита ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), при температуре не ниже 22°С из сконцентрированных после выделения хлористого натрия маточных растворов. Это и предопределяло — в качестве одного из путей — переработку этих рассолов на хлориды магния и кальция через тахгидрит (3). Перекристаллизация последнего, как известно, ведет к получению хлористого магния и к накоплению растворов, пригодных для выделения хлористого кальция.

Однако избранный нами путь привел к совершенно неожиданным

результатам, так как в ходе работ выявилось несоответствие опубликованных в печати (1, 2) аналитических характеристик минерального состава этих вод истинному составу отобранных нами образцов. Так например, уже в самом начале мы столкнулись с полным отсутствием в водах сульфатов.

Подготовленный для кристаллизации тахгидрита маточный раствор был получен упариванием 40 л воды скважины № 12. После выделения хлористого натрия (в количестве 3200 г) раствор, для выделения иода и брома, обрабатывался в два приема хлором, причем иод, выделенный рассчитанным количеством хлора в водном растворе, извлекался



Рис. 1

активированным углем, а бром удалялся отгонкой с водяным паром. Упаренный до удельного веса 1,3570 раствор был поставлен на кристаллизацию при температуре 22—24°. В течение нескольких суток из него выпали кристаллы в виде тонких, поставленных на ребро, пластинок перистого строения, длиной до 2,5 см, которые по своему внешнему виду резко отличались от тахгидрита. По отделении первой фракции и после выпаривания раствора из него было получено при тех же условиях кристаллизации еще три таких же по внешнему виду кристаллических фракции. Все четыре фракции общим весом 124 г, будучи анализированы, оказались в основном карналлитом, лишь в ничтожной мере загрязненным хлористым кальцием.

Дальнейшая пофракционная кристаллизация при тех же температурных условиях раствора, постепенно сгущаемого выпариванием до уд. веса 1,4093, привела к последовательному выделению трех следующих фракций кристаллов общим весом 120 г, представленных блестящими чешуйками, напоминающими по внешнему виду бертолетову соль. При рассматривании в микроскоп оказалось, что кристаллическая масса эта, помимо кристаллов карналлита, состояла из правильно образованных шестигольных табличек. Анализ этих фракций показал, что они, помимо хлоридов кальция, магния и калия, содержат также уменьшающиеся от фракции к фракции (от 18,7 до 12,9%) количества стронция. Анализ, равно как и форма кристаллов говорили о том, что эти фракции представляли собою смесь карналлита с каким-то соединением, в состав которого входит хлористый стронций, но, во всяком случае, не шестиводный, так как характерных для него призм в микроскопе обнаружено не было.

В результате дальнейшей кристаллизации при 22—24° доведенного выпариванием до уд. веса 1,4450 раствора, в котором стронций более

не обнаруживался, было получено последовательно пять новых кристаллических фракций солей общим весом 776 г, с характерной в данном случае для тахгидрита формой кристаллов. Анализ первых четырех фракций показал, что по составу они отвечали тахгидриту, однако содержание кальция от фракции к фракции слегка возрастало, что указывало на возможное загрязнение тахгидрита солью состава $MgCl_2 \cdot 2CaCl_2 \cdot 6H_2O$, выпадающей из раствора при обеднении его магнием до отношения $Mg/Ca = 1:10$. Из маточного же раствора, слегка сгущенного выпариванием, при 16° было выделено около 305 г хлористого кальция, почти свободного от хлористого магния.

Такая последовательность выделения солей со вхождением в состав отдельных фракций калия и стронция, не учтенных прежними исследованиями (¹, ²), привела, с одной стороны, к необходимости уточнить минеральный состав исследуемых вод, и с другой, произвести поиски в направлении определения формы вхождения хлористого стронция в состав соответствующих фракций. Кроме того, спектральным анализом в воде скважины № 12 в концентрате, после выделения хлористого натрия, и в маточном растворе, после кристаллизации хлористого кальция, были обнаружены также литий (линии 4971, 6103 и 6707 Å) и цезий (линии 4555 и 4593 Å). Необходимо также отметить, что последние фракции хлористого натрия, получавшиеся при выпаривании воды той и другой скважин, содержали заметное количество калия, выпадающего из раствора, очевидно, в виде сильвинита.

Для выяснения формы вхождения хлористого стронция в состав соответствующих фракций были поставлены опыты получения двойных солей его с хлоридами магния и кальция. Исходя из предположения, что хлористый стронций с хлористым магнием может давать соль, построенную по типу тахгидрита, $2MgCl_2 \cdot SrCl_2 \cdot 12H_2O$, была составлена в первую очередь смесь хлоридов при весовом отношении магния к стронцию, равном 1:3.

При выдерживании раствора смеси этих солей, доведенного выпариванием до содержания $MgCl_2 - 9,79\%$ и $SrCl_2 - 13,57\%$ ($100H_2O \cdot 2,416MgCl_2 \cdot 2,012SrCl_2$), при $26-28^\circ$ из него выделилась почти половина всего количества хлористого стронция в виде длинных игл шестиводного гидрата, лишь слегка загрязненного хлористым магнием, с содержанием $Sr - 32,32\%$, $Cl - 25,59\%$, $Mg - 0,2\%$.

При кристаллизации при тех же температурных условиях раствора солей, взятых в отношении стронция к магнию, равном 1:2, по доведении концентрации $MgCl_2$ до $19,72\%$ и $SrCl_2$ до $4,54\%$ ($100H_2O \cdot 4,93MgCl_2 \cdot 0,68SrCl_2$) выделилась также почти половина взятого хлористого стронция в виде блестящих шестиугольных пластинок и некоторого количества длинных игл с содержанием $Sr - 40,67\%$, $Cl - 34,66\%$, $Mg - 0,69\%$. Полученная соль, очевидно, представляла собою двуводный гидрат хлористого стронция (теор. $Sr - 45,04\%$, $Cl - 36,45\%$), слегка загрязненный его шестиводным гидратом (иглы) и хлористым магнием. В данном случае сказывалось высаливающее действие хлористого магния, аналогичное действию хлористого водорода, приводящему к получению двуводного гидрата. Последний кристаллизуется при этом в виде шестиугольных табличек (⁴).

После отрицательных результатов попыток получения двойных солей хлористого стронция с хлористым магнием был поставлен ряд опытов со смесями хлоридов стронция и кальция. Попытки эти оказались успешными, выявив одновременно и вопрос о форме вхождения хлористого стронция в состав соответствующих фракций, кристаллизующихся из буровых вод.

Так, в ряде опытов из растворов хлоридов стронция и кальция, взятых в весовом отношении 1:6,3 ($1SrCl_2 \cdot 9CaCl_2$) по упариванию их до содержания первого $6,09 - 6,24\%$ и второго $38,56 - 39,48\%$

($100\text{H}_2\text{O} \cdot 1,25-1,30\text{SrCl}_2 \cdot 11,31-11,81\text{CaCl}_2$) и при выдерживании в течение 5—18 час. при температуре 28—29° выделялось более 50% взятого количества стронция в виде матовых чешуек, которые под микроскопом выглядели как шестиугольные пластинки. По анализу они содержали: Sr 27,65—28,74%, Ca 5,46—5,59%, Cl 32,85—33,05% и H_2O 33,83—33,28%. Данный состав почти точно отвечает формуле двойной соли: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{SrCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (теор. Sr—27,21%, Ca—6,22%, Cl—33,08%, H_2O —33,53%).

В результате кристаллизации из раствора точно такой же концентрации при температуре 33° получались также кристаллические чешуйки, но более блестящие на вид (под микроскопом шестиугольные пластинки), в которых содержание стронция возросло до 34,27%, хлора до 34,24%, в то время как процент кальция снизился до 3,78 и воды до 27,87. Состав этот близко подходит к формуле: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{SrCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2[\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Повидимому, в этом случае кристаллы представляли изоморфную смесь двух солей, выделяющихся в одной и той же кристаллической форме.

Из растворов смеси с несколько повышенным содержанием стронция (1:5,8), сконцентрированных почти до такого же содержания хлористого стронция (6,21%), что и в предыдущих опытах, но при несколько пониженном содержании хлористого кальция (36,5%) выделялись при температуре 24—25,5° длинные иглы шестиводного хлористого стронция, содержащие лишь следы кальция.

Далее были поставлены опыты с растворами смеси хлоридов кальция, магния и стронция, отвечающими по составу маточным растворам буровых вод, выделявшим фракции солей, содержащих стронций, но с исключением из смеси хлористого калия, который, как выше было показано, выделяясь в виде карналлита, загрязнял эти фракции. При выдерживании в течение 18 час. при температуре 26—28° раствора, содержавшего 26,15% хлористого кальция, 15,57% хлористого магния и 3,10% хлористого стронция ($100\text{H}_2\text{O} \cdot 7,692\text{CaCl}_2 \cdot 5,337\text{MgCl}_2 \cdot 0,639\text{SrCl}_2$), из него выделилось 78% всего бывшего в растворе стронция в виде блестящих чешуек (под микроскопом — шестиугольные пластинки), содержавших Sr — 36,09%, Ca — 2,32%, Mg — 0,59%, Cl — 35,70% и H_2O — 25,62%.

При сравнении этих данных с результатами всех описанных выше опытов и учитывая форму кристаллов, необходимо сделать вывод, что выделенное вещество представляет собою изоморфную смесь двойной соли состава $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{SrCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с двухводным хлористым стронцием, образование которого в данном случае следует объяснить за счет высаливающего действия присутствующего в растворе хлористого магния и повышения температуры при процессе кристаллизации (4).

Резюмируя все изложенное, можно дать следующую схему общего хода кристаллизации рассолов исследованных буровых вод скважины № 12: хлористый натрий → силвинит → карналлит → смесь солей состава $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{SrCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ → тахидрит → $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ → хлористый кальций.

Как показали опыты с водой скважины № 7, порядок выделения из нее солей тот же самый, лишь с меньшими выходами соответствующих фракций.

Поступило
2 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Фейгельсон, Журн. «Саратов», № 3—4, 37 (1946). ² И. Б. Фейгельсон, ДАН, 59, 307 (1948). ³ Gmelin's Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., 4, 527, 1939. ⁴ Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Chem., 2, Abt. 2, 157, 1909.