

В. В. ЭПШТЕЙН и Л. В. АНФЕРОВА

ГОДОВЫЕ ЦИКЛЫ ИЗМЕНЕНИЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ РАПЫ ОЗЕРА КАРАЧИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 II 1950)

Систематическое изучение годовых циклов минеральных озер дает достаточное представление об их физико-химическом режиме. Оно позволяет делать выводы о характере солевых равновесий, режиме ледяного покрова, влиянии илового отложения и т. д.

Физико-химический режим озер изучался на оз. Саки⁽¹⁾, на оз. Эльтон⁽²⁾, на оз. Кучук⁽³⁾, на Басинских озерах⁽⁴⁾, на заливе Кара-Богаз-Гол. При этом широко применялся графический метод изображения годовых циклов, преимущественно способ тетрад Скоуте (шестимерные ортогональные проекции по Левенгерцу). Заслуживает внимания также способ изображения годовых циклов, предложенный В. И. Николаевым⁽⁴⁾.

В течение 12 лет мы изучаем годовые циклы оз. Карачи, расположенного в северной части Барабинской степи. За последние 8 лет (начиная с 1941 г.) уровень озера непрерывно повышается вследствие обильных атмосферных осадков и высоких паводков. Это влечет за собой падение минерализации рапы. Наибольшее содержание солей в рапе, начиная с 1897 г., наблюдалось в 1937 и 1940 гг. — 18,3‰, или 210 г/л; наименьшее в августе 1948 г. — 7,7‰, или 82 г/л.

По химическому составу рапа оз. Карачи относится к I классу по Курнакову. Как большинство материковых озер, оно обогащено сульфатами. Значение коэффициента метаморфизации $MgSO_4/MgCl_2$ колеблется от 5,5 во влажные до 9,5—10 в засушливые годы. Это результат диффузионных процессов между рапой и иловым раствором. Поскольку K_m имеет конечное значение, при конструировании солевого комплекса рапы в нем появляются $NaCl$, $MgSO_4$ и $MgCl_2$.

Таблица 1

Анализы рапы оз. Карачи (в %)

	10 I 1939 г.	10 VII 1940 г.	10 I 1948 г.	10 VII 1948 г.
Na	3,9	4,9	2,5	2,0
Ca	не опр.	не опр.	0,01	0,01
Mg	1,5	1,2	0,8	0,6
Cl	9,7	7,9	5,1	3,5
SO ₄	0,8	4,2	1,5	1,6
CO ₃ + HCO ₃	0,1	0,1	0,1	0,01
Сумма	16,0	18,3	10,0	7,7

Главные солевые компоненты рапы — ионы Na, Mg, Cl и SO_4 . Мы имеем здесь дело с солевыми равновесиями взаимной пары солей $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4$, служившей объектом глубокого изучения Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного ⁽⁵⁾.

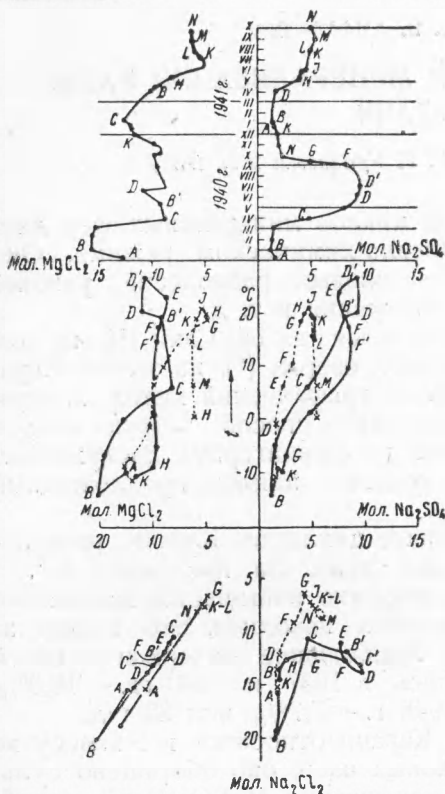


Figure 1 consists of two phase diagrams, (a) and (b), for the Na_2SO_4 - MgCl_2 system. Both diagrams plot temperature in degrees Celsius (°C) on the y-axis (from -15 to 20) against molal concentration on the x-axis. The x-axis is split: the left side represents molal MgCl_2 (from 9 to 1) and the right side represents molal Na_2SO_4 (from 1 to 9).

Diagram (a) shows a phase diagram with several invariant points labeled A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, R. A prominent phase boundary line runs from the bottom left towards the center. The diagram is divided into regions for different solid phases, including Na_2SO_4 and MgCl_2 .

Diagram (b) shows a similar phase diagram but with a different set of data points and phase boundaries. The invariant points are labeled with the same letters as in (a). The phase boundaries are shifted, particularly in the lower temperature region, indicating a different thermodynamic model or experimental data set.

Рис. 2. Циклические диаграммы рачьей оз. Карачи за 1947 г.

На рис. 1 и 2 приводятся циклические диаграммы рапы оз. Карачи в тетрадах Скоуте. На рис. 1 нанесены полный цикл засушливого 1940 г. (высокая концентрация рапы) и неполный цикл 1941 г. (влажный год). Годовой цикл 1947 г., нанесенный на рис. 2, также относится к влажному году с низкой минерализацией рапы.

66

Ход кривой $MgCl_2$ в зимний, весенний и осенний периоды является почти зеркальным отображением хода кривой Na_2SO_4 , летом же — вполне коррелирующим.

Средние сектора $Na_2SO_4 - t$ и $MgCl_2 - t$ показывают замкнутый цикл, идущий по часовой стрелке. Характерно замедление выпадения Na_2SO_4 при охлаждении рапы и затрудненное растворение зимней садки мирабилита весной. Это приводит к тому, что при одной и той же температуре рапы (в случае одновременного присутствия твердой фазы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ на дне) концентрация Na_2SO_4 выше осенью, чем зимой.

Из диаграммы видно, что в 1940 г. садка мирабилита началась в интервале температуры $+8 - +2^\circ$, а в 1947 г. между $-3 - -4^\circ$. Соответственно, и минимальная температура рапы в 1940 г. была ниже -15° , в 1947 г. -10° .

Цикл $MgCl_2$ имеет вид восьмерки. Здесь перекрест ветвей является постоянным. Это объясняется тем, что при весеннем растворении мирабилита и паводке наблюдается резкое падение $MgCl_2$ при одновременном повышении температуры рапы (участок $B - C$ в диаграмме 1940 г. и участок $E - C$ на диаграмме 1947 г.). Эти отрезки кривой цикла идут поэтому слева вверх направо. В то же время летом падение температуры от $+20$ до $+5^\circ$ сопровождается почти неизменной концентрацией $MgCl_2$, благодаря чему соответствующий участок кривой идет параллельно оси ординат и всегда пересекает восходящую наклонную ветвь.

Наиболее важные выводы о характере цикла позволяет сделать диаграмма правой части нижнего сектора $Na_2SO_4 - Na_2Cl_2$. В ней отчетливо различаются четыре ветви, одна из которых (зимняя) разорвана, так как начало цикла (10 января) приходится на ее середину. Нижняя точка кривой (1940 г. — B , 1947 г. — E) является переломной. Это — конец зимнего и начало весеннего цикла таяния льда, растворения зимней садки мирабилита и паводка.

Ветвь идет снизу вверх направо, соответственно увеличению концентрации Na_2SO_4 и падению Na_2Cl_2 . Верхняя точка кривой (1940 г. — C и 1947 г. — C) также переломная и соответствует минимуму минерализации по Na_2Cl_2 и началу летнего периода — концентрированию рапы вследствие ее испарения. Ветвь идет сверху вниз направо, что соответствует пропорциональному нарастанию концентрации обоих компонентов — $Na_2Cl_2 + Na_2SO_4$. В точках F (1940 г.) и L (1947 г.) наступает перелом, означающий начало осеннего периода (политермическая садка мирабилита). Эта ветвь в 1940 г., при достаточно высокой концентрации рапы (14%) и сравнительно ранней садке мирабилита (1-я декада октября), идет горизонтально (отрезок FH 1940 г.) и пересекает восходящую ветвь. В точке H снова наступает перелом и кривая круто поворачивает вниз (1940 г. — HK).

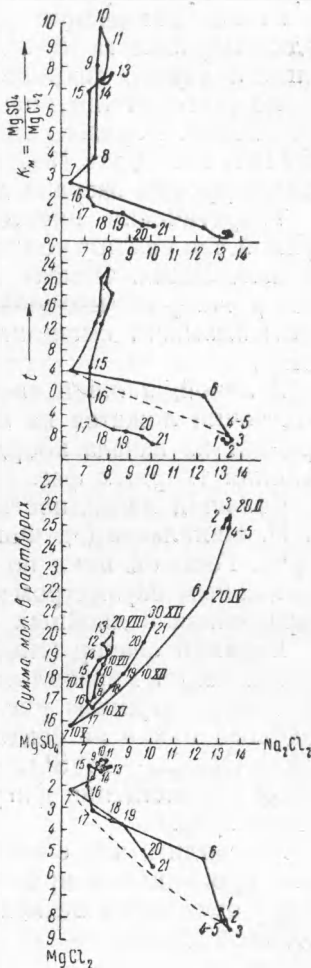


Рис. 3. Годовой цикл оз. Карачи за 1946 г. (по В. И. Николаеву)

В засушливые годы (1940 г.) садка мирабилита, в основном, проходит до начала образования ледяного покрова и идет при неизменной концентрации Na_2Cl_2 . Нисходящая ветвь *НК* соответствует образованию и утолщению ледяного покрова и медленному вымораживанию Na_2SO_4 . Отрезок *AB* (1940 г.) является второй половиной зимнего периода предыдущего года. В 1940 г. цикл почти замкнулся.

Резкое понижение концентрации рапы в цикле 1947 г. к началу садки мирабилита (8,83%) задержало ее начало и ускорило образование ледяного покрова. Садка мирабилита продолжалась одновременно с его утолщением, и переход к зимнему периоду произошел постепенно. Горизонтального хода ветви мы не наблюдали (отрезок *MR* 1947 г.). Цикл 1947 г. — незамкнутый, что свидетельствует о повышении уровня озера и дальнейшем опреснении рапы.

Теоретически нисходящая ветвь летнего периода должна быть прямой, так как при концентрировании рапы соотношение $\text{Na}_2\text{Cl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ не изменится. Однако диффузионные процессы между рапой и иловым раствором (неодинаковая скорость диффузии ионов Na , Mg , SO_4 и Cl) вызывает смещение фигуративных точек и изломы нисходящей ветви.

В левой, нижней части диаграммы $\text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$ все фигуративные точки ложатся на прямую, выходящую под углом $37^\circ 30'$ к оси ординат из начала координат. Это свидетельствует об отсутствии выпадения твердых фаз.

Большой наглядностью обладают также циклические диаграммы В. И. Николаева (⁴). Фигуративные точки наносятся на крест Левенгера. Годовой цикл по В. И. Николаеву изображен на рис. 3. Горизонтальным параметром служит разность концентраций Na_2Cl_2 и MgSO_4 , выраженная в двойных молях на 1000 молей воды.

Верхний сектор ($\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgSO}_4 - K_{\text{ж}}$) позволяет легко установить начало садки мирабилита по резкому падению кривой между точками 15 и 16 диаграммы рис. 3. Отчетливо выступают отдельные ветви годового цикла на секторах диаграммы ($\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgSO}_4$) — сумма солей и ($\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgSO}_4$) — MgCl_2 . Последняя диаграмма представляет собой перемещения фигуративных точек годового цикла в поле креста Левенгера.

Мы видим, что специфические особенности годовых циклов отчетливо проявляются при их графическом изображении и по конфигурации отдельных ветвей диаграммы можно охарактеризовать характер годового цикла.

Поступило
12 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, В. Г. Кузнецов и А. И. Дзенс-Литовский, Сборн. Соляные озера Крыма, изд. СОПС АН СССР, 1936. ² Н. С. Курнаков, И. Б. Фейгельсон и А. Г. Бергман, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 12 (1940), ³ С. З. Макаров, Сборн. Кулундинская экспедиция АН СССР 1931/32 гг., ч. 2, Спец. физ.-хим. исследования. ⁴ В. И. Николаев и Б. И. Степанов, Изв. АН СССР (1938). ⁵ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Равновесие взаимной системы $\text{NaCl} - \text{MgSO}_4$ в применении к природным рассолам, Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, 2, 1939.