

ХИМИЯ

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 Карабогаз-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. Карабчи, 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. Карабчи 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_x имеет конечное значение, при конструировании солевого комплекса рапы в нем появляются $NaCl$, $MgSO_4$ и $MgCl_2$.

Таблица 1

Анализы рапы оз. Карабчи (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

Характерным свойством рапы оз. Караби является ее высокая щелочность (до 15—20 м-экв. на литр) и заметное содержание ионов CO_3^{2-} . Этим обусловливается невысокая концентрация Са-иона, не превышающая 0,01—0,015%. Содержание калия также невысоко — до 0,01—0,02%, брома 0,015—0,020%.

Главные солевые компоненты рапы — ионы Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} . Мы имеем здесь дело с солевыми равновесиями взаимной пары солей NaCl — MgSO_4 , служившей объектом глубокого изучения Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного (5).

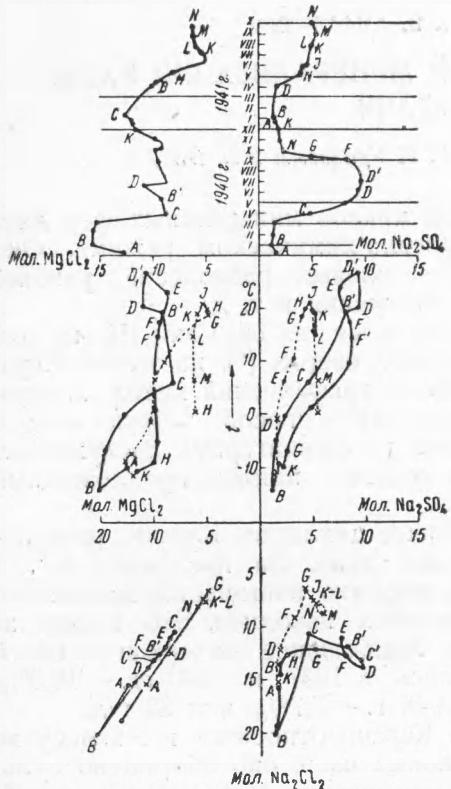


Рис. 1. Циклические диаграммы рапы оз. Караби, 1940—1941 гг.

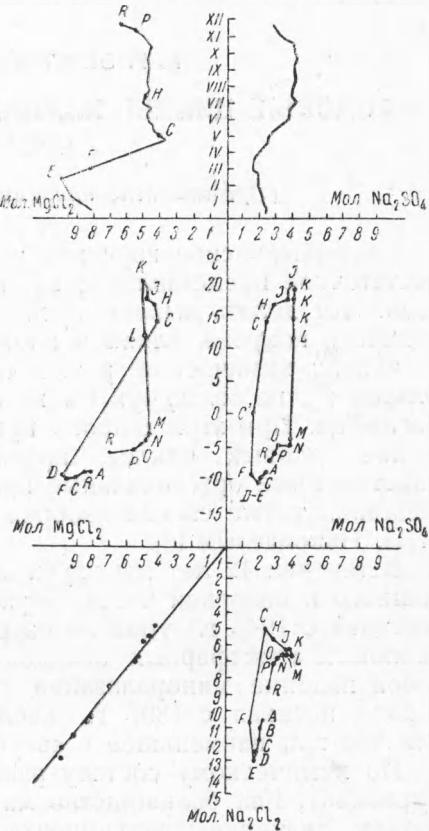


Рис. 2. Циклические диаграммы рапы оз. Караби за 1947 г.

В нашем распоряжении имелось 9 годовых полных циклов (половинный набор проб с определениями температуры рапы) с 1939 по 1947 г. включительно.

На рис. 1 и 2 приводятся циклические диаграммы рапы оз. Караби 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.

В двух верхних секторах диаграммы изображены изменения концентрации Na_2SO_4 и MgCl_2 в течение года. Четко видны периоды цикла — зимний XII—III (характеризующийся вымораживанием Na_2SO_4 и образованием ледяного покрова), весенний III—V (паводок, таяние льда и растворение Na_2SO_4), летний V—IX (полное растворение Na_2SO_4 и постепенное концентрирование рапы вследствие испарения) и осенний IX—XII (садка Na_2SO_4 до образования ледяного покрова).

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 $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ 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).

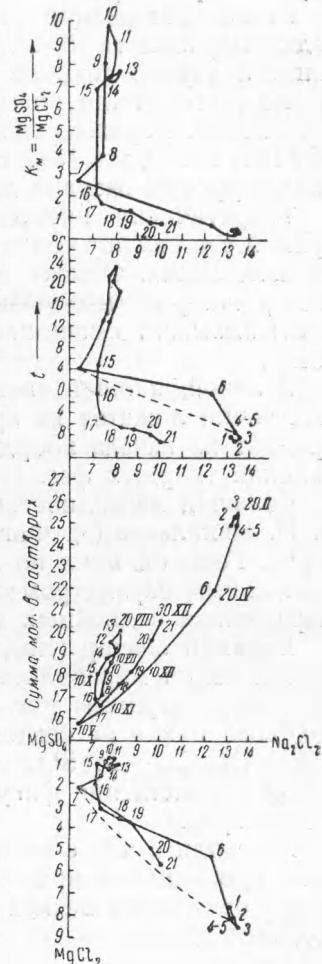


Рис. 3. Годовой цикл оз. Караби за 1946 г. (по В. И. Николаеву)

В засушилые годы (1940 г.) садка мирабилита, в основном, проходит до начала образования ледяного покрова и идет при неизменной концентрации Na_2Cl_2 . Нисходящая ветвь HK 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 изменяется. 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 Левенгерца. 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 ($\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{MgSO}_4 - K_m$) 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 figuratивных точек годового цикла в поле креста Левенгерца.

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. СОГС 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.