

ГЕОХИМИЯ

М. Г. ВАЛЯШКО

**ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ФАЗ
В ПРОЦЕССЕ ИСПАРЕНИЯ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ КАК ФАКТОР,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ОБРАЗОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 22 II 1951)

В наших представлениях об условиях образования месторождений калийных солей, несмотря на относительно хорошую физико-химическую обоснованность, имеется ряд вопросов, не находящих до сего времени удовлетворительного объяснения. К ним относятся:

1. Относительно малая распространенность калийных месторождений по сравнению с галитовыми, не отвечающая их относительному содержанию в океанической воде и необходимости более глубокого испарения для выделения калийных солей в осадок.

2. Неопределенное значение соотношения толщ из подстилающего галита и калийных солей, не соответствующее соотношению этих солей в морской воде.

3. Обязательное, как правило, нахождение толщи покровного галита.

4. Обогащенность галитом зоны калийных солей, не соответствующая содержанию галита в рассолах, кристаллизующих эти соли, наличие сезонных прослоек чистого галита.

5. Неопределенное положение калийных пластов как по вертикали, так и по площади в галитовых отложениях.

6. Обязательная приуроченность месторождения калийных солей к тектонически неустойчивым областям.

Все эти факты должны быть закономерным следствием какой-то единой причины. В поисках факторов, определяющих перечисленные особенности, обратимся к изучению соотношений между объемами жидких и твердых фаз, образующихся в процессе испарения океанической воды. Такое обращение вполне обосновано, так как в настоящее время можно считать с достаточной очевидностью доказанным, что подавляющее большинство месторождений калийных солей связано со сгущением океанической воды.

В табл. 1 представлены составы океанической воды и рассолов — продуктов ее концентрирования, отвечающих началу кристаллизации галита, эпсомита, сильвина и других солей. Здесь нами принят так называемый «солнечный» путь кристаллизации*. Из этой таблицы следует, что к моменту появления в твердой фазе сильвина (KCl) сумма солей достигает $330^{\circ}/_{\text{oo}}$ и в растворе накапливается $170^{\circ}/_{\text{oo}}$ $MgCl_2$ — компонента, не выпадающего в твердую фазу.

* Солнечный путь кристаллизации океанической воды отличается от так называемого стабильного пути, установленного в свое время Вант-Гоффом, большей простотой. Он установлен впервые Н. С. Курнаковым и Б. И. Николаевым⁽¹⁾ для рассолов Сакского промысла, а затем рядом исследований показано, что этот путь кристаллизации свойствен испарению в природных условиях^(2,3).

Таблица 1

Состав океанической воды различной степени сгущения (в граммах на 1000 г раствора)

№ п/п		CaCO ₃	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	NaCl	KCl	NaBr	Σ солей	Твердая фаза
1	Нормальная океаническая вода	0,134 Ca(HCO ₃) ₂	1,276 4,90	2,305 9,50	3,385 14,90	27,667 99,10	0,763 2,40	0,09 MgBr ₂	35,62 0,26	—
2	Начало садки гипса . . .	0,34 Mg(Ca)(HCO ₃) ₂	0,52	0,460 следы	21,0 158,2	33,40 50,5	214,1 22,9	5,20 2,72	275,27 325,76	CaSO ₄ ·2H ₂ O + NaCl
3	Начало садки галита . . .	2,24								CaSO ₄ ·2H ₂ O + NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O
4	Начало садки эпсомита . . .	не опр.								NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
5	Начало садки сильвина . . .	3,01								NaCl + MgSO ₄ ·6H ₂ O + (KCl) +
6	Начало садки карналита . . .									+ KCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O
7	Эвтоника				4,57					+ NaCl + MgSO ₄ ·6H ₂ O + KCl · MgCl ₂ ·6H ₂ O +
						39,9	308,6	10,5	5,99	+ MgCl ₂ ·6H ₂ O

Примечание. №№ 2, 3, 4, 6, 7 — по данным В. П. Ильинского (4), 5 — определено нами с Е. Ф. Соловьевой для воды Черного моря.

Пользуясь содержанием хлористого магния в начальном и конечном рассолах, рассчитаем количество маточных рассолов, образующихся при испарении 1000 г океанической воды (см. табл. 2).

Пользуясь тем же невыпадающим компонентом и составом рассолов соответствующих концентраций, рассчитаем теперь количество твердых фаз, выделяющихся при испарении океанической воды до тех же содержаний MgCl₂ (см. табл. 2).

На рис. 1 показано увеличение объема твердых фаз и уменьшение объема жидкого в зависимости от степени сгущения океанической воды.

Из рассмотрения данных табл. 2 и рис. 1 следует, что к моменту начала кристаллизации калийных солей объемы маточного рассола и выделившихся из него солей сравниваются, и в итоге мы получаем систему с отношением Ж:Т<1.

Это является исключительно важным по своим следствиям выводом.

На рис. 2 приводятся результаты опытов испарения рассолов озер Сасык-Сивашского и Сакского и залива Сев. Сиваш, проведенных Крымской научно-исследовательской станцией (4). В этих опытах, помимо состава жидкого и твердых фаз, определено и их количество (расчет объема выделившихся твердых фаз произведен нами).

Рассмотрение этих графиков показывает, что и в этом случае объем выделившихся фаз сравнивается с объемом маточных рассолов вблизи начала кристаллизации калийных солей. Такое соотношение объемов рассола и соли приводит к тому, что рассол в значительной своей части оказывается распределенным между кристаллами твердой соли, которая кристаллизуется не монолитной массой. Простой расчет показывает, что для того, чтобы рассол полностью мог

скрыться в порах между кристаллами соли, пористость должна быть для Сакского озера (плотность рапы $d_p = 1,33$) 53,3%⁰, Сасык-Сиваша ($d_p = 1,325$) 48,6%⁰ и Сиваша ($d_p = 1,325$) 46,8%⁰. Для рассчитанных нами концентраций рассолов, соответственно, 54,0, 48,8, 38,8 и 33,2%⁰.

Пористость в 30%⁰ весьма распространена, в некоторых современных озерах она достигает и более значительных величин. Если учесть обязательный внос в соляной водоем частичек окружающих пород и почв, то объем твердой фазы еще увеличится, и к моменту начала осадки калийных солей весь маточный рассол или подавляющая его часть будет находиться между кристаллами соли, т. е. наш соляной водоем обратится в так называемое «сухое» озеро, обладающее, как нами показано (5-7), рядом особенностей.

Тонкий, порою исчезающий под соляной коркой слой поверхностной рапы не может служить источником образования сколько-нибудь значительных отложений калийных солей, а выпавшие соли будут первыми осенними осадками размываться. В таких озерах отложения более растворимых солей могут, как мы показали (5, 6), образоваться только в донных отложениях при наличии благоприятных к тому условий.

Таким образом, первым нашим выводом будет тот, что всякий бассейн, концентрирующий океаническую воду, в определенный момент превратится в «сухое» озеро, причем превращение водоема в сухое озеро должно происходить где-то близко к началу кристаллизации калийных солей и в тот момент, когда объемы жидких и твердых продуктов концентрирования океанической воды сравниваются.

Вторым выводом будет тот, что в сухом водоеме не может итти кристаллизация следующих по порядку выделения солей, т. е. не может образоваться нормально построенная залежь с закономерным наслоением калийных солей на толщу выделившегося галита.

Доказательством справедливости первого вывода является широкое распространение в Араво-Каспийской низменности сухих соляных озер с концентрацией донной рапы, близкой к насыщению эпсомитом.

Опыты испарения карабогазской рапы с измерением объемов жидкого и твердых веществ* показали

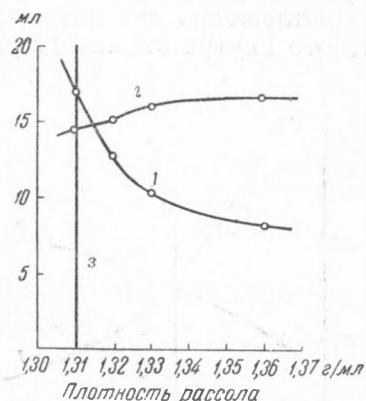


Рис. 1. 1—объем маточных рассолов, 2—объем твердых солей, 3—начало кристаллизации калийных солей

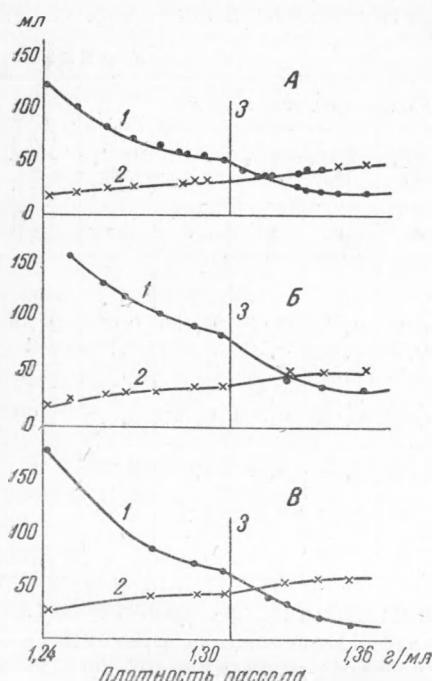


Рис. 2. Объемы маточных рассолов (1) и твердых солей (2) при испарении рассолов морского происхождения (4); 3—начало кристаллизации калийных солей. A—оз. Сасык-Сиваш, B—оз. Саки, В—залив Сиваш

* Проведенные А. А. Нечаевой.

(см. рис. 3), что объемы маточных рассолов и твердых фаз сравниваются при концентрации, близкой к началу кристаллизации эпсомита.

Эти же сухие озера Араво-Каспийского бассейна подтверждают и правильность нашего второго вывода.

Отложения калийных солей в сухом озере могут образоваться и где-то внутри отложений ранее выделившегося галита, как в настоящее время в озерах Араво-Каспия обра- зуются отложения горьких солей, если кристаллизация идет в ненару- шимой тектоническими движениями обстановке.

При наличии тектонических про- садок какого-то участка площади бассейна туда устремляются рассо- лы, пропитывающие донные отло- жения солей, и в этой наиболее интенсивно прогибающейся части начнется дальнейшее испарение и кристаллизация калийных солей. В этом случае отложение калийных солей будет происходить в озере, заключенном в галитовых берегах, и в зависимости от длительности про- садочных явлений и площади рассо- лосбора могут накопиться любые мо- щности отложений калийных солей.

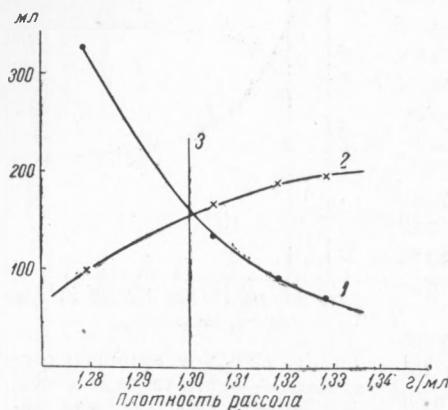


Рис. 3. Объемы маточных рассолов (1) и твердых солей (2) при испарении рас- солов Кара-Богаз-Гол; 3 — начало кри- сталлизации эпсомита

Таблица 2

	При испарении 1000 г океанической воды до								Плотность тв. солей, принятая при расчете объема	
	170‰ MgCl ₂ ($d_p = 1,31$)		200‰ MgCl ₂ ($d_p = 1,32$)		250‰ MgCl ₂ ($d_p = 1,33$)		300‰ MgCl ₂ ($d_p = 1,36$)			
	г	мл	г	мл	г	мл	г	мл		
Выделилось										
кальцита	0,134	0,05	0,134	0,05	0,134	0,05	0,134	0,05	2,7	
гипса	1,615	0,70	1,615	0,70	1,615	0,70	1,615	0,70	2,3	
галита	27,000	12,83	27,165	12,92	27,465	13,10	27,545	13,12	2,1	
эпсомита	1,73	1,02	2,260	1,35	3,33	1,98	4,01	2,38	1,7	
сильвина	—	—	0,263	0,132	0,603	0,303	0,743	0,373	1,99	
Всего тверд. солей	30,479	14,60	31,437	15,15	33,147	16,13	34,047	16,62		
Осталось маточного рассола	22,50	17,15	16,92	12,80	13,53	10,33	11,3	8,30		

Отсюда делается понятной приуроченность отложений калийных солей к тектонически неустойчивым областям, а также хорошо объясняются и остальные перечисленные выше невыясненные черты генезиса калийных месторождений. Первоосновой всех этих явлений является соотношение объемов твердых солей и маточных рассолов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии

Поступило
26 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Куриakov и В. И. Николаев, Изв. сектора физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, 10 (1938).
- В. И. Николаев и Б. И. Степанов, ЖПХ, 6, в. 3 (1933).
- М. Г. Валяшко и Е. Ф. Соловьев, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та галургии, 21 (1949).
- В. П. Ильинский, Тр. Гос. ин-та прикл. хим., в. 40 (1948).
- М. Г. Валяшко, ДАН, 58, № 8 (1947).
- М. Г. Валяшко, Природа, № 3 (1950).
- М. Г. Валяшко, Тр. З-й конфер. по минер. солям, ИОНХ АН СССР, 1948.