

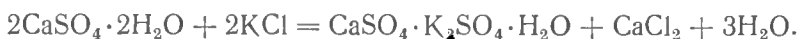
В. Н. СВЕШНИКОВА

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ
В ПРИРОДНЫХ РАССОЛАХ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 V 1951)

Изучение растворимости в четверной взаимной системе $[\text{CaSO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2] - \text{H}_2\text{O}$ при 55 и 25° изотермическим методом позволило установить состав твердых фаз, образующихся в результате реакции обмена, и дать объяснение генезису хлористого кальция в некоторых природных рассолах.

Реакция, положенная в основу взаимной системы, интересующая нас с точки зрения образования хлористого кальция, в водном растворе может протекать лишь при известных условиях, а именно, при условии образования трудно растворимой двойной соли сингенита $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1)



Следует отметить, что подобного взаимодействия между хлористым натрием и сульфатом кальция не наблюдается (2).

Взаимная система $\text{CaSO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ включает следующие тройные системы: 1) $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{CaSO}_4 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; 4) $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Изучение изотерм растворимости этих тройных систем при 55° позволило установить существование трех двойных солей: сингенита ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и калийпентакальцийсульфата ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в системе $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1); гидрофиллита ($\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$) в системе $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Двойная соль $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$ соответствует природному минералу гидрофиллиту (3)*. $N_g = 1,572$; $N_p = 1,526$. Нижний температурный предел существования для гидрофиллита 37,8° (3), для пентасульфата 32° (4).

В системе $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 55° на метастабильной ветви растворимости (верхняя кривая рис. 3) наблюдается образование α -полугидрата сульфата кальция.

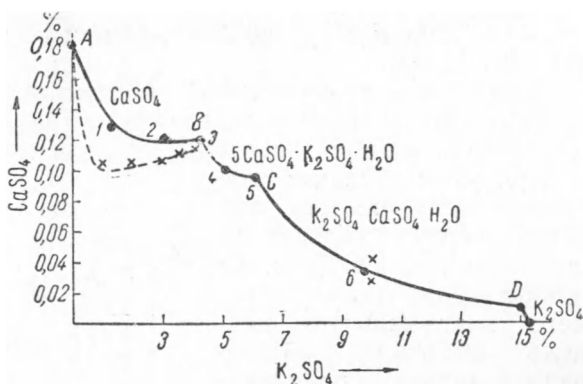


Рис. 1. $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. 55°

* Впервые кристаллооптически исследована в 1951 г. М. Н. Ляшенко в кристаллохимической лаборатории проф. Г. Б. Бокия.

Точки совместной кристаллизации. А. Система $\text{CaSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 55° : 1) ангидрит + пентасульфат: $4,30\%$ K_2SO_4 и $0,12\%$ CaSO_4 ; 2) пентасульфат + сингенит: $5,92\%$ K_2SO_4 и $0,09\%$ CaSO_4 ; 3) сингенит + K_2SO_4 : $15,09\%$ K_2SO_4 и $0,007\%$ CaSO_4 .

Б. Система $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 55° : 1) $\text{KCl} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{KCl}$: $49,35\%$ CaCl_2 и $7,79\%$ KCl ; 2) $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $56,40\%$ CaCl_2 и $4,46\%$ KCl .

В. Система $\text{CaSO}_4 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 55° : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: $56,94\%$ CaCl_2 и $0,03\%$ CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $47,5\%$ CaCl_2 и $0,11\%$ CaSO_4 (метастабильная ветвь); $\text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $57,5\%$ CaCl_2 и $0,01\%$ CaSO_4 (стабильная ветвь).

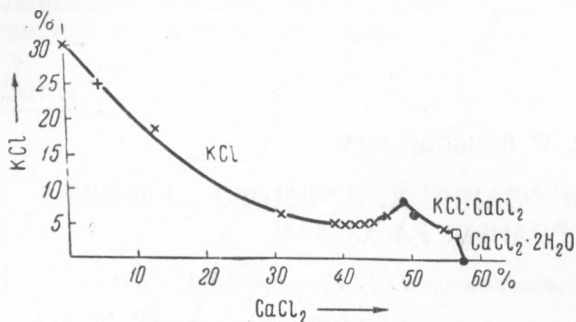


Рис. 2. $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$. 55°

Г. Система $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 55° : $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$: $30,18\%$ KCl и $1,29\%$ K_2SO_4 .

Знание точек совместной кристаллизации внутри образующих тройных систем позволило, взяв их за исходные, очертить поля кристаллизации взаимной системы методом добавок к ним третьей соли.

При 55° стабильная диаграмма растворимости взаимной системы состоит из следующих полей (рис. 4): 1) поля ангидрита, занимающего максимальную площадь — $96,50\%$ от всей площади квадрата; 2) поля пентасульфата, непосредственно прилегающего к полю ангидрита, — $0,66\%$ от всей площади квадрата; 3) поля сингенита, находящегося между полями пентасульфата и сульфата кальция; 4) поля сульфата калия; 5) поля хлористого калия, граничащего со всеми полями системы, за исключением хлористого кальция; 6) поля хлористого кальция, занимающего $0,03\%$ от всей площади квадрата; 7) поля двойной соли $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$, граничащего с полем KCl , с полем CaSO_4 и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

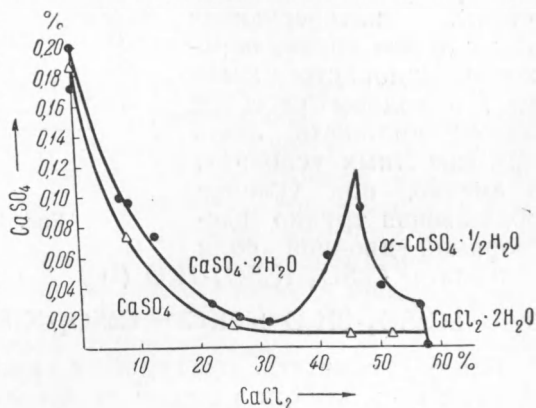


Рис. 3. $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. 55°

Точки совместной кристаллизации внутри взаимной системы (состав в ионных процентах): 1) KCl , K_2SO_4 , сингенит: $96,40 \text{ Cl}_2$, $3,60 \text{ SO}_4$, $0,86 \text{ Ca}$, $99,14 \text{ K}_2$; 2) KCl , сингенит, пентасульфат: $99,0 \text{ Cl}_2$, $1,0 \text{ SO}_4$, $88,0 \text{ K}_2$, $2,0 \text{ Ca}$; 3) KCl , пентасульфат, CaSO_4 , $0,70 \text{ SO}_4$, $99,30 \text{ Cl}_2$, $3,3 \text{ Ca}$, $96,7 \text{ K}_2$; 4) $\text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 : $0,02 \text{ SO}_4$, $99,98 \text{ Cl}_2$, $4,84 \text{ K}_2$, $95,16 \text{ Ca}$; 5) KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot \text{KCl}$, CaSO_4 : $0,02 \text{ SO}_4$, $99,98 \text{ Cl}_2$, $10,73 \text{ K}_2$, $89,27 \text{ Ca}$.

При сравнении диаграммы растворимости при 55° (рис. 4) с диаграммой растворимости при 25° (8) можно заключить, что:

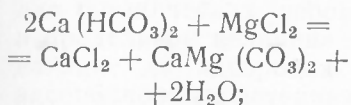
1. Повышение температуры отрицательно влияет на реакцию обмена между CaSO_4 и KCl . Растворимость сингенита с повышением темпера-

туры увеличивается, так же как и хлористого кальция. Соответственно размер поля сингенита при 55° меньше, чем при 25°.

2. Число отдельных полей в системе по мере увеличения температуры увеличивается: так, при 55° появляются новые твердые фазы — пентасульфат и гидрофиллит. Для выяснения возможности этой реакции в твердом состоянии под влиянием давления были подсчитаны молекулярные объемы исходных и получающихся веществ в реакции $\text{CaSO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Подсчет молекулярных объемов показал, что увеличение давления не должно благоприятствовать реакции образования хлористого кальция и сингенита. Действительно, опыты проведенные на гидравлическом прессе под давлением до 20 т, подтвердили теоретические расчеты: хлористого кальция в смесях, подвергнутых давлению, обнаружено не было.

Нахождение хлористого кальция в природных озерах 2-го класса (классификация Н. С. Курнакова) обычно объясняется на основании следующих реакций метаморфизации:

1) реакции Н. С. Курнакова:



2) реакции катионного обмена:



Исследования Г. Г. Уразова бакинских озер Апшеронского полуострова показали высокое содержание в них хлористого кальция, достигающее до 12% (5). В перекопских озерах Крыма содержание CaCl_2 меньше и колеблется от 0,2 до 2,2%. Н. С. Курнаков объясняет избыток иона кальция в последних именно первой реакцией метаморфизации (6).

В соликамских соляных отложениях хлористый калий встречается в парагенезе с ангидритом. В своих исследованиях этого месторождения Ю. В. Морачевский устанавливает наличие хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей в количестве от 0,3 до 3,3% (7), причем, как отмечает автор, в зоне кристаллизации каменной соли хлористый кальций не встречается. Так как преобладающим кальциевым соединением в этом соляном месторождении является ангидрит (CaSO_4), наличие хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей можно объяснить реакцией обмена



происходившей в период усыхания Пермского моря, при формировании соляных залежей Верхнекамского месторождения.

Взаимодействие между хлористым калием и ангидритом может давать значительные количества хлористого кальция. Например, в точке С на рис. 4, где имеется совместная кристаллизация хлористого

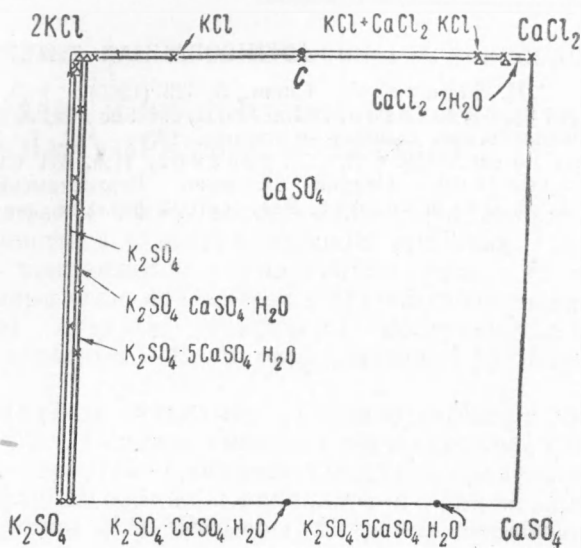


Рис. 4. $\text{CaSO}_4\text{—KCl—H}_2\text{O.55}^\circ$

калия и ангидрита, содержание хлористого кальция в жидкой фазе доходит до 12⁰/₀. Ввиду того что эта реакция протекает интенсивнее при более низких температурах, возможность ее в периоде расширяется. Хотя до Соликамского месторождения и не исключены другие реакции метаморфизации, но приведенные соображения подтверждаются: 1) наличием парагенеза хлористого калия с ангидритом; 2) присутствием хлористого кальция в зоне кристаллизации калиевых солей и его отсутствием в зоне кристаллизации каменной соли.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступило
28 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Struve, Zs. Chem., 5, 323 (1869). ² D. Krüll, Kali, 17, H. 6, 67 (1933).
³ G. O. Assarsson, Journ. Am. Chem. Soc., 72, № 4 (1950). ⁴ Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения, 1936. ⁵ Г. Г. Уразов, К исследованию озер юга России, 1919. ⁶ Н. С. Курнаков, Изв. АН СССР, 137 (1917). ⁷ Ю. В. Морачевский, Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений, 1939.
⁸ В. Н. Свешникова, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 17, 345 (1949).