АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Л. А. БОРИСОВА

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПЯТЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ

$Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'', SO_4'' - H_2O$

ПРИ 25° И $P_{CO_2} \sim 1$ АТМ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель—
доктор хим. наук, профессор Л. Г. БЕРГ

Москва—~~Казань~~—1961

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Л. А. БОРИСОВА

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПЯТЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ

$Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ ‖ CO_3'', SO_4'' – H_2O

ПРИ 25° И $P_{CO_2} \sim 1$ АТМ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель—
доктор хим. наук, профессор Л. Г. БЕРГ

Москва ~~Казань~~ — 1961

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете „Вечерняя Москва".

Защита предполагается в февраля 1962

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 2 января 1962

Ученый секретарь ИОНХ
кандидат хим. наук— **М. А. Глушкова**

Одним из интересных вопросов геохимии, привлекающих к себе внимание многих исследователей на протяжении целого столетия, является вопрос о генезисе доломита, двойной соли карбонатов кальция и магния, образующего мощные залежи в природе. До сих пор этот вопрос вызывает большие дискуссии.

Осаждение карбонатов кальция и магния в современных водоемах и водоемах геологического прошлого представляет собой чрезвычайно сложный процесс, в котором участвуют разнообразные как чисто физико-химические, так и биологические агенты. Ознакомление с физико-химической основой этого процесса и выяснение основных факторов, которые регулируют физико-химические соотношения в растворах карбонатов кальция и магния, дает возможность сделать выводы о ходе процессов карбонатообразования в природных водоемах.

Трудность получения доломита в лабораторных условиях позволила предположить, что в процессе доломитообразования, вероятно, наблюдаются метастабильные состояния, причем они оказываются весьма устойчивыми.

Представляло интерес изучить метастабильные равновесия как в карбонатных системах ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ ‖ CO_3'' — H_2O), так и при введении дополнительных ионов ($Na^{\cdot}$, SO_4''), где условия установления метастабильных равновесий могли быть иными.

В настоящей работе преследовалась цель изучения метастабильных равновесий в сложной солевой системе $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ ‖ ‖ CO_3'', SO_4'' — H_2O при $P_{CO_2} \sim 1$ атм. и 25°C и, параллельно с этим, проведения ряда синтезов доломита, описанных в литературе, с использованием современных методов исследования природы получаемых веществ. Наконец, с помощью полученных результатов можно будет попытаться подойти к выяснения генезиса доломита.

Изучение равновесий во взаимной пятерной системе $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ ‖ CO_3'', SO_4'', H_2O и ее составляющих тройных и четверных систем проводилось методом изотермической растворимости.

Исходные смеси солей загружались в большинстве случаев одновременно в избыточных количествах и подвергались продолжительному энергичному перемешиванию до наступления равновесия. Реакционные сосуды были снабжены отводными трубками и масляными затворами, позволявшими пропускать и сохранять углекислый газ с давлением до 1 атм.

Полученный равновесный насыщенный раствор подвергался полному химическому анализу.

Твердые фазы исследовались методами кристаллооптическим, термографическим и в некоторых случаях рентгенографическим.

Экспериментальная часть

Для изучения равновесий в пятикомпонентной взаимной системе $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO''_3$, $SO_4'' - H_2O$ необходимо было получить данные по растворимости трех четверных взаимных и двух простых четверных систем:

1. $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4''-H_2O$
2. $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4''-H_2O$
3. $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4''-H_2O$
4. $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''-H_2O$
5. $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel SO_4''-H_2O$

I. Система $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4''-H_2O$

При изучении совместной растворимости карбонатов кальция и магния была обнаружена эвтоника, отвечающая одновременной кристаллизации исходных компонентов—кальцита и магнезита. При этом наблюдается взаимное понижение растворимости исходных карбонатов, и в растворе, соответствующем эвтонической точке. содержание кальцита и магнезита падает с 9,0 до 6,96 и и с 16,5 до 5,25 $\frac{\text{ммол}}{1000\text{ г р-ра}}$ соответственно.

Кристаллооптический, термографический и рентгенографический методы анализа показали наличие механической смеси кальцита и магнезита и полное отсутствие следов доломита или каких-либо твердых растворов карбонатов кальция и магния.

Несмотря на то, что эвтоника совместной кристаллизации кальцита и магнезита лежит в области пересыщения доломитом, внесение затравки доломита не снимало пересыщения.

Таким образом, установившееся в тройной системе $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''-H_2O$ метастабильное равновесие оказалось весьма устойчивым. Нарушения метастабильности в течение года не наблюдалось.

Подобный же характер диаграммы тройной системы получается при замене магнезита несквегонитом ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$).

При взаимодействии растворов карбонатов кальция и магния с гипсом новых твердых фаз не образуется. Вся диаграмма четверной взаимной системы $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4''-H_2O$ при изученных условиях состоит из 4-х полей, соответствующих кристаллизации кальцита, магнезита, гипса и эпсомита. Таким обра-

зом, метастабильный парагенез кальцит—магнезит сохраняется и в растворах гипса.

Диагональ $Ca(HCO_3)_2-MgSO_4$ пересекает поля трех солей—кальцита, магнезита и эпсомита, и поля кристаллизации кальцита и эпсомита не имеют линии совместной кристаллизации.

Нами дополнительно изучалось взаимодействие $MgSO_4$ (1 м. раствор) с $CaCO_3$ помещением этих фаз в эквивалентных количествах в раствор, насыщенный CO_2. Закрытый сосуд выдерживался длительное время (до 3-х лет) без перемешивания содержимого. Конечные анализы твердых фаз показали наличие гипса, кальцита и магнезита.

Таким образом, и анализ диаграммы, и дополнительные опыты показали, что по реакции Н. С. Курнакова—Гайдингера

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$$

$$2CaCO_3 + MgSO_4 = CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4$$

при известных условиях может идти образование магнезита:

$$Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = MgCO_3 + CaSO_4 + H_2O + CO_2;$$

$$CaCO_3 + MgSO_4 = MgCO_3 + CaSO_4.$$

Взаимодействие магнезита с гипсом, исследуемое также специальным опытом, протекало очень медленно с образованием кальцита, что свидетельствует об обратимости реакции взаимодействия кальцита с $MgSO_4$.

$$CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + MgCO_3.$$

При замене магнезита несквегонитом в четверной системе сохраняются те же метастабильные парагенезы кальцит + карбонат магния (несквегонит) и кальцит + гипс + карбонат магния (несквегонит).

Несмотря на большое пересыщение HCO_3'—ионом в системе с несквегонитом, взаимоперехода несквегонита в магнезит не наблюдалось. Это объясняется гидратированностью иона магния в растворе несквегонита $[Mg(OH)]^+$.

2. Четверная система

$$Na^{\cdot}, Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''SO_4''-H_2O$$

При изученных условиях в этой системе были обнаружены поля кристаллизации кальцита $CaCO_3$, гей-люссита $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$, нахколита $NaHCO_3$, мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Образование новой постоянной твердой фазы—гей-люссита происходит очень быстро и при достижении достаточно низких

концентраций $NaHCO_3$, а именно в области от 498 до 512 $\frac{\text{ммол}}{1000\ \text{г р-ра}}$ HCO_3'—иона. Термограмма и оптические константы синтетического гей-люссита оказались аналогичными данным для природного гей-люссита.

Поле гей-люссита выклинивается по мере увеличения концентрации SO_4''—иона. Самое большое по величине поле отвечает области кристаллизации кальцита. Поля же мирабилита, бикарбоната натрия и гей-люссита очень узки и почти сливаются с боковой гранью диаграммы.

Глауберит в системе $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, SO_4''—H_2O в наших опытах не образуется, вследствие повышенной щелочности. Это согласуется с литературными данными.

Наличие в системе гипса как устойчивой твердой фазы при одновременном образовании бикарбоната натрия говорит о возможности протекания реакции $Ca(HCO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + 2NaHCO_3$ при определенных условиях слева направо. Анализ диаграммы позволяет судить о небольших предельных концентрациях образовавшейся в растворе соды, выше которых гипс переходит в кальцит, а затем и в гей-люссит.

3. Четверная система $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, SO_4''—H_2O

Экспериментальные исследования показали, что при взаимодействии насыщенных растворов магнезита с раствором $NaHCO_3$ происходит образование новой твердой фазы—двойной соли карбонатов натрия и магния.

Следует отметить особую сложность процесса кристаллизации двойной соли карбонатов натрия и магния. Прибавление к насыщенному раствору $MgCO_3$ небольших порций $NaHCO_3$ вызывает повышение растворимости магнезита с 16,5 до 27,1 $\frac{\text{ммол}}{1000\ \text{г р-ра}}$, при котором из раствора начинает кристаллизоваться совместно с магнезитом новая фаза с кристаллооптическими константами $n_p = 1{,}525$, и $n_g = 1{,}558$. Последующее прибавление $NaHCO_3$ вызывает резкое падение содержания в растворе магния, вплоть до почти полного его отсутствия. Исследование количественного состава новой соли позволило установить его формулу—$MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$, а кривая нагревания подтвердила отсутствие кристаллизационной воды. В случае прибавления $NaHCO_3$ к раствору $MgCO_3$ сразу в большом количестве наступает метастабильное равновесие, снимаемое внесением затравки.

Диаграмма состояния четверной взаимной системы $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, SO_4''—H_2O состоит из полей, соответственно, кристаллизации следующих солей: магнезита $MgCO_3$, эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, астраханита $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нахколита $NaHCO_3$, и двойной соли $MgCO_3 \times$

$\times Na_2CO_3$. Последняя кристаллизуется в более широком интервале концентраций HCO_3'—иона по сравнению с гей-люсситом и занимает сравнительно большее поле кристаллизации, выклинивающееся в области больших концентраций SO_4''—иона. Мирабилит и магнезит являются стабильной парой солей и дают эвтонику. Другая же пара солей $NaHCO_3$ и эпсомит—не стабильна и при их взаимодействии образуются, в зависимости от концентрации HCO_3'—иона, либо карбонат магния, либо двойная соль $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$.

4. Четверная система
$Mg^{\cdot\cdot}, Na^{\cdot}. Ca \parallel CO_3'' - H_2O$

При взаимодействии насыщенных растворов кальцита и магнезита с растворами $NaHCO_3$ при изученных условиях происходило образование двух постоянных твердых фаз—двойной соли $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$ и гей-люссита. Вся диаграмма включает поля кристаллизации кальцита, магнезита, $NaHCO_3$, гей-люссита и $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$. Таким образом, метастабильный парагенезис кальцит-магнезит сохраняется вплоть до высоких концентраций HCO_3'—иона $\left(475 \frac{\text{ммол}}{1000\,\text{г р-ра}}\right)$, где начинают кристаллизоваться их двойные соли с карбонатом натрия, также парагенетически связанные между собой.

5. Четверная система
$Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot} \parallel SO_4'' - H_2O$

Все данные для тройных систем, ограничивающих четверную, взяты из литературы. Узловые точки четверной системы построены интерполяцией, поскольку вследствие малой растворимости гипса они будут лежать почти на боковой стороне $MgSO_4$ — — Na_2SO_4. Диаграмма состояния системы состоит из полей кристаллизации гипса, мирабилита, эпсомита, и астраханита. Наибольшим является поле наименее растворимой соли—гипса.

В целом на соотношение карбонатов в пятерной взаимной $Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'', SO_4'' - H_2O$ эта сульфатная система не оказывает никакого влияния.

6. Пятерная взаимная система
$Na^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'', SO_4'' - H_2O$

С целью полной характеристики пятикомпонентной взаимной системы нами воспроизведены, на основании имеющегося материала, границы существования всех солей в системе и построена пространственная модель призмы. Она включает 9 объемов, соответствующих кристаллизации следующих солей, стабильных при изученных условиях: кальцита ($\alpha\ CaCO_3$), магнезита ($MgCO_3$),

нахколита ($NaHCO_3$), гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), эпсомита ($MgSO_4 \times 7H_2O$), мирабилита ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), астраханита ($Na_2SO_4 \times MgSO_4 \cdot 4H_2O$), гей-люссита ($CaCO_3Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$) и двойной магниевой соли $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$.

Самые большие объемы занимают области кристаллизации кальцита, магнезита и гипса.

В системе имеются шесть четверных точек.

Метастабильный парагенез кальцит-магнезит сохраняется вплоть до областей насыщения мирабилитом. В области же высоких концентраций $NaHCO_3$ образующиеся двойные соли карбонатов магния и кальция с карбонатом натрия также парагенетически связаны между собой и полностью отделяют объем кристаллизации $NaHCO_3$ от объемов кристаллизации магнезита и кальцита. Объемы кристаллизации этих двойных солей сходят на-нет в областях с высоким содержанием SO_4''-иона, где имеется общая точка кристаллизации кальцита, магнезита, гипса и мирабилита.

Обсуждение результатов

Появление в системе метастабильного равновесия с точки зрения современной теории кристаллизации можно объяснить:

а) очень малой скоростью образования и роста кристаллов доломита,

б) в случае стабильного равновесия мы имеем гораздо большее отличие от состава исходных растворов, чем для метастабильного равновесия, а это облегчит появление последнего,

в) энтальпия доломита незначительно отличается от энтальпии исходных фаз (1,8 ккал), что также затрудняет его образование.

Таким образом, исходя из физико-химического исследования карбонатно-сульфатных магниево-кальциевых систем при малых концентрациях сульфатов магния и натрия в первую очередь возникает, повидимому, метастабильный парагенез кальцит-магнезит, который при определенных условиях перейдет в парагенез кальцит-доломит или доломит-магнезит. Однако, в областях насыщенных или близких насыщению сульфатами магния и натрия, как следует из литературных данных, доломит неустойчив и метастабильный парагенез кальцит-магнезит в концентрированных растворах Na_2SO_4 и $MgSO_4$ будет устойчивым.

Таким образом, в природе, в условиях, близких к изученным, можно предполагать, что в осадочных породах образование доломита может быть в ряде случаев вторичным. Вначале выпадает одновременно с $CaCO_3$ одна из метастабильных фаз— гидромагнезит или несквегонит. которые с течением времени при соответствующих условиях могут переходить в доломит.

Так, в белом иле донных осадков залива Кара-богаз-гол было установлено наличие гипса, гидромагнезита, кальцита и т. д.

В ряде же других образцов ила со дна залива из прибрежных районов неоднократно обнаруживался доломит.

В согласии с приведенным положением находится и факт частого содержания в образцах доломита избытка окиси магния, что легко может иметь место при постепенном переходе основных карбонатов магния и кальцита в доломит.

Сопоставление величин растворимости карбонатов кальция, магния и доломита показывает, что при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм. стабильной фазой должен быть доломит.

Таким образом, и это не противоречит той закономерности, что вначале в большинстве случаев легко устанавливается метастабильный парагенез, а затем постепенное, может быть, и многолетнее, образование наименее растворимой стабильной фазы—доломита—приводит к стабильным парагенезам кальцит + + доломит или доломит + магнезит.

Иные метастабильные ансамбли обнаружены нами при исследовании так называемой соли Линка.

Полученный по способу Линка гель, образующийся после сливания растворов хлоридов кальция и магния и бикарбоната аммония представляет собой чистый карбонат кальция высокой дисперсности и активности. Последняя и способствует во время дальнейшей кристаллизации геля осаждению карбоната магния.

Постепенная кристаллизация геля сопровождается обогащением осадка магнием и в конце концов содержание карбоната магния в осадке близко к доломитовому (до 36—38%).

Кривые нагревания и рентгенограммы полученного осадка позволили сделать вывод, что соль Линка представляет собой твердый раствор кальцита в доломите. Поскольку такой твердый раствор менее устойчив, чем их механическая смесь, то со временем он должен перейти в механическую смесь кальцит + + доломит.

Краткие выводы

1. Установлено, что в системах $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4 - H_2O$ и $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'' - H_2O$ при $P_{CO_2} \sim 1$ атм. и 25° легко образуются метастабильные равновесия, обусловленные отсутствием кристаллизации доломита.

2. Анализ диаграммы $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4'' - H_2O$ показывает возможность образования карбоната магния по реакциям Курнакова-Гайдингера:

$$Ca^{\cdot}(HCO_3)_2 + MgSO_4 = MgCO_3 + CaSO_4 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + MgSO_4 = MgCO_3 + CaSO_4.$$

3. Экспериментально доказано, что при взаимодействии растворов карбонатов натрия и кальция в системах $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot} \parallel CO_3^{\cdot\cdot} - H_2O$ и $Na^{\cdot}$, $\parallel CO_3$, $Ca^{\cdot\cdot}SO_4'' - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм. происходит образование новой фазы—гей-люссита

($Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$), и определены границы его существования.

4. Обнаружено образование двойной соли $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$ при взаимодействии растворов карбонатов натрия и магния в системах $Na^{\cdot}$, $Mg \parallel CO_3'' - H_2O$ и $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4'' - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм.

5. Определены оптические константы и кривая нагревания двойной соли карбонатов магния и натрия $MgCO_3 \cdot Na_2CO_3$ и и границы ее существования.

6. Легкость образования метастабильных равновесий и отсутствие кристаллизации доломита в карбонатных растворах кальция и магния позволяют сделать вывод, что в ряде случаев образование доломита является вторичным в результате перехода смесей кальцита с гидрокарбонатами магния при повышенных давлении и температуре или метастабильных ансамблей твердых растворов карбонатов кальция и магния при нормальных условиях в стабильную форму—доломит.

Результаты нашей работы опубликованы:

1. Л. Г. Берг, Л. А. Борисова „О природе солей Линка", ДАН СССР, 126, 3, 569 (1959).

2. Л. Г. Берг, Л. А. Борисова „Изотерма 25° растворимости тройных систем $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'' - H_2O$; $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3'' - H_2O$ и $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot} \parallel CO_3 - H_2O$ при $P_{CO_2} \sim 1$ атм., ЖНХ, 5, 6, 1238 (1960).

3. Л. Г. Берг, Л. А. Борисова „О метастабильных равновесиях в четверной взаимной системе $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4'' - H_2O$ при $P_{CO_2} \sim 1$ атм." ЖНХ, 5, 6, 1287 (1960).

4. Л. Г. Берг, Л. А. Борисова „Исследование метастабильных равновесий в пятерной взаимной системе $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot} \parallel CO_3''$, $SO_4'' - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм." Изв. КФАН СССР, сер. хим. наук, вып. 6 (в печати).