

И. А. МОШКИНА, Л. М. ЯРОСЛАВЦЕВА

**СТАБИЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
Na, Mg || Cl, HCO₃ — H₂O ПРИ 25° С И P_{CO₂} ~ 1 атм.**

(Представлено академиком А. В. Николаевым 18 V 1971)

Знание равновесных соотношений в четверной взаимной системе Na, Mg||Cl, HCO₃—H₂O вносит ясность в вопрос генезиса природных карбонатов натрия и магния.

Ранее нами были изучены метастабильные равновесия в этой системе при 25° С и P_{CO₂} ~ 1 атм и показано, что в системе кристаллизуется несквегонит — MgCO₃ · 3H₂O, нахколит NaHCO₃, гидромагнезит — Mg₃(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O, галит NaCl, семиводный хлоридкарбонат магния MgCO₃ · MgCl₂ · 7H₂O и бишофит MgCl₂ · 6H₂O. При взаимодействии несквегонита с концентрированными растворами хлористого натрия протекает реакция содообразования, в результате которой образуются бикарбонат натрия, выпадающий в твердую фазу, и хлористый магний в растворе (1).

По стабильным равновесиям в указанной системе литературных данных нет. Из тройных систем, включающих карбонат магния в стабильной форме (магнезит) и входящих в состав исследуемой четверной системы, изучена при 25° и P_{CO₂} ~ 1 атм лишь система MgCO₃—NaHCO₃—H₂O; в системе кристаллизуются две твердые фазы — магнезит и нахколит (2). По стабильным равновесиям в системе MgCO₃—MgCl₂—H₂O данные отсутствуют.

Методы изучения стабильных равновесий в системе Na, Mg||Cl, HCO₃ — H₂O при 25° и P_{CO₂} ~ 1 атм были такие же, как и в (1). Дополнительно проведены прецизионные съемки дифрактограмм на ДРОН-1 и электронно-микроскопические исследования твердых фаз (микроскоп фирмы «TESLA» BS-242, разрешение — 100 Å). Выполнилась угольно-платиновая одноступенчатая реплика с порошка, с последующим растворением порошка в слабом растворе соляной кислоты. Исходный углекислый магний — природный магнезит состава MgCO₃ 99,58%, SiO₂ 0,18%, R₂O₃ 0,24% (Тальское месторождение, Красноярского края).

Как следует из полученных нами данных, диаграмма системы Na, Mg||Cl, HCO₃—H₂O при 25° и P_{CO₂} ~ 1 атм, отражающая стабильные равно-

Таблица 1

Система Na, Mg || Cl, HCO₃ — H₂O при 25° и P_{CO₂} ~ 1 атм
(стабильные равновесия)

№ точек	Солевой состав раствора, %				Коэфф. Иенене		Твердые фазы
	Mg (HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	MgCl ₂	NaCl	2HCO ₃	Mg	
1	0,005	9,442	—	—	100,0	0,06	MgCO ₃ , NaHCO ₃
2	—	1,02	—	25,95	2,7	0,0	NaHCO ₃ , NaCl (3)
3	—	—	35,55	0,3	0,0	99,3	NaCl, MgCl ₂ · 6H ₂ O (3)
4	0,025	—	35,25	—	0,05	100,0	MgCO ₃ , MgCl ₂ · 6H ₂ O
5	0,050	—	—	26,29	0,15	0,15	NaCl, MgCO ₃
6	0,012	0,859	—	25,70	2,31	0,04	NaCl, NaHCO ₃ , MgCO ₃
7	0,028	—	35,15	0,273	0,05	99,46	NaCl, MgCl ₂ · 6H ₂ O, MgCO ₃

веса, существенно отличается от таковой, отражающей метастабильные равновесия (табл. 1, рис. 1) и включает 4 области кристаллизации солей: нахколита, галита, магнезита и бишофита. Реакция содообразования в системе не идет, пара солей $MgCO_3 - NaCl$ является стабильной. Система

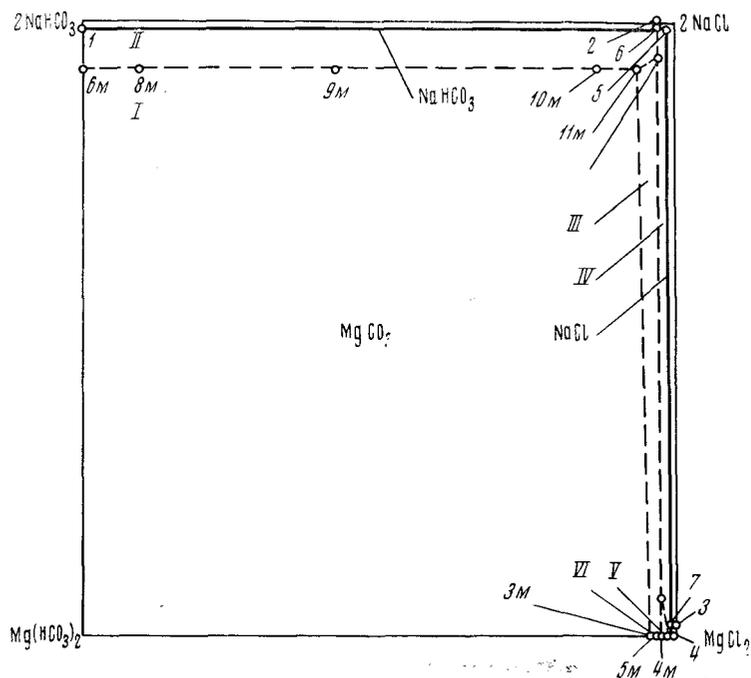


Рис. 1. Система $Na, Mg \parallel Cl, HCO_3 - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм. Сплошные линии — стабильные равновесия, штриховые — метастабильные равновесия. Области кристаллизации солей в системе при метастабильных равновесиях: *I* — песквегонит, *II* — нахколит, *III* — гидромагнезит, *IV* — галит, *V* — семиводный хлоридкарбонат магния, *VI* — бишофит. Объяснение в тексте

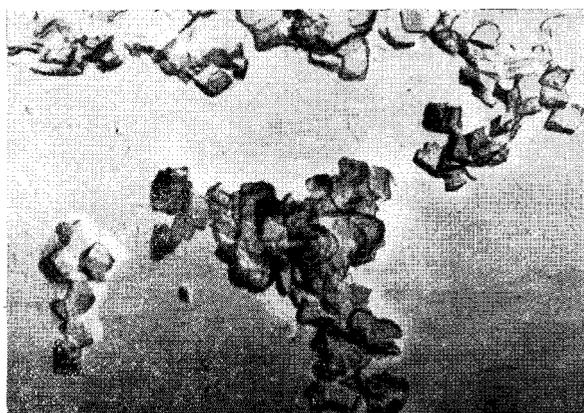


Рис. 2. Электронная микрофотография магнезита, полученного в системе $Mg \parallel Cl, HCO_3 - H_2O$ при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм, точка *4 м*. $8300 \times$

$MgCO_3 - NaCl - H_2O$ квазитройная, в эвтонике которой кристаллизуются магнезит и галит (точка *5*). В системе $MgCO_3 - MgCl_2 - H_2O$ не наблюдается образования двойных солей, в эвтонической точке кристаллизуются магнезит и бишофит (точка *4*). Стабильные равновесия в системе характере-

ризуются устойчивыми парагенезами солей NaHCO_3 , NaCl , MgCO_3 ; MgCO_3 , NaCl ; MgCO_3 , NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Анализ конструкций представленных диаграмм показывает, что области кристаллизации несквегонита, гидромагнезита и семиводного хлоридкарбоната магния на диаграмме, отражающей метастабильные равновесия, соответствуют области кристаллизации магнезита при стабильных равновесиях в системе, т. е. метастабильные формы углекислого магния должны превратиться в магнезит под действием растворов изучаемой четверной системы. Это доказано нами экспериментально (рис. 1). В восьми точках системы (3 м, 4 м, 5 м, 6 м, 8 м, 9 м, 10 м, 11 м) несквегонит, гидромагнезит и семиводный хлоридкарбонат магния под действием равновесных растворов*, через различные промежутки времени (от 1 до 3 лет) перешли в магнезит. На рис. 3 приведены рентгенограммы твердых фаз некоторых точек системы, в которых мы наблюдали формирование магнезита. На рис. 2 показана электронная микрофотография магнезита, полученного из гидромагнезита и семиводного хлоридкарбоната магния в точке 4 м. Очень мелкие кристаллы магнезита через год значительно круп-

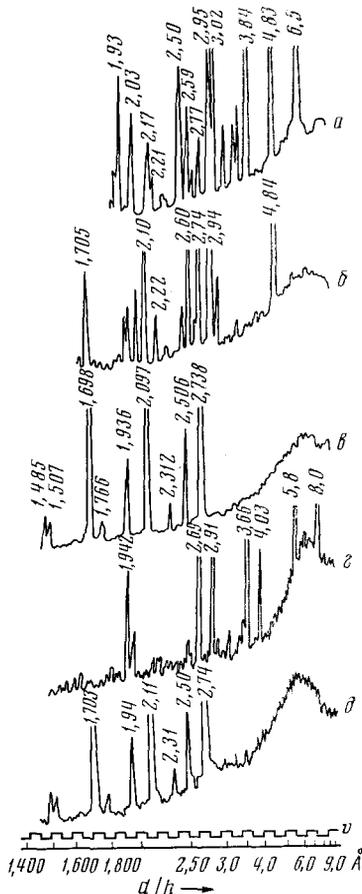


Рис. 3. Рентгенограммы твердых фаз некоторых точек системы $\text{Na, Mg} \parallel \text{Cl, HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ атм, в которых под влиянием равновесных растворов произошло превращение метастабильных форм углекислого магния в магнезит. а — несквегонит, и нахколит, точка 6 м; б — нахколит и магнезит, полученный из несквегонита в точке 6 м; в — магнезит, полученный из несквегонита в точке 9 м (твердая фаза отмыта от растворимых солей); г — гидромагнезит и семиводный хлоридкарбонат магния (4), точка 4 м; д — магнезит, полученный из гидромагнезита и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в точке 4 м

нились, их показатель преломления $N_g' \approx 1,700 \pm 0,03$. Термическая диссоциация синтезированного магнезита происходит при 550° .

Переход гидромагнезита в магнезит происходит непосредственно, а несквегонита и семиводного хлоридкарбоната магния — с образованием промежуточного соединения — гидромагнезита. Растворимость синтезированного магнезита соответствует растворимости природного магнезита. После завершения процесса формирования магнезита из метастабильных форм углекислого магния и установления стабильного равновесия между твердыми и жидкими фазами в указанных выше фигуративных точках системы (точки 3 м, 4 м, 5 м и т. д.) последние перемещаются на соответствующие пограничные кривые диаграммы, отражающие стабильные равновесия. Так например, в эвтонической точке системы $\text{Na, Mg} \parallel \text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при метастабильном равновесии (рис. 1, 6 м) раствор, находящийся в равновесии с нахколитом и несквегонитом, содержал $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 0,674%, NaHCO_3 9,227%. После превращения несквегонита в магнезит и установления стабильного равновесия в указанной точке системы состав жидкой фазы стал: $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 0,006%, NaHCO_3 9,357% и фигуративная точка 6 м сов-

* Химический состав их приведен в (1), табл. 3).

пала с точкой 1 на стабильной диаграмме. Таким образом, нами впервые установлен факт превращения метастабильных форм углекислого магния в магнезит при 25° и P_{CO_2} 1 атм. (т. е. при обычных условиях, соответствующих формированию природных солей) под действием растворов системы $\text{Na, Mg} \parallel \text{Cl, HCO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Этот факт указывает на один из возможных путей формирования природного магнезита: первоначально выпавшие кристаллы метастабильных форм углекислого магния под действием рассолов, содержащих в своем составе бикарбонаты и хлориды натрия и магния, превращаются в магнезит. Время превращения зависит от химического состава раствора, быстрее всего он протекает под влиянием насыщенного раствора нахколита (около 10—12 месяцев), присутствие NaCl в растворах NaHCO_3 задерживает процесс превращения до 2—3 лет. Под влиянием концентрированных растворов MgCl_2 гидромагнезит и семиводный хлоридкарбонат магния превращаются в магнезит примерно через 2 года.

Институт физико-химических основ
переработки минерального сырья
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
11 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Мошкина, Л. М. Ярославцева, ЖНХ, 15, 12, 3345 (1971). ² Ю. П. Никольская, И. А. Мошкина, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 7, в. 3, 102 (1970). ³ Справочник по растворимости солевых систем, 1, 1953. ⁴ И. А. Мошкина, Л. М. Ярославцева, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 2, в. 1 (1971).