

ГЕОХИМИЯ

В. П. ИВАНОВА и В. Б. ТАТАРСКИЙ
ТЕРМОГРАММЫ СМЕСЕЙ ДОЛОМИТА И КАОЛИНА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 13 V 1950)

Термический анализ получил широкое применение при исследовании карбонатных пород как метод определения слагающих их минералов: кальцита, доломита и магнезита. Применение его основано на различии в температурах диссоциации этих минералов. Кальцит в воздушной среде распадается при 860° , магнезит при $550-580^{\circ}$, доломит же дает две эндотермические реакции на дифференциальной кривой. Первая из них в типичных случаях лежит при 740° , а вторая, отвечающая диссоциации карбоната кальция, около $870-880^{\circ}$ (3, 9).

Однако существуют указания, что первая реакция у доломита иногда начинается при более низкой температуре, чем приведенная, и даже приближается к температуре распада магнезита. Тем самым в ряде случаев возникает возможность принять доломит за смесь кальцита и магнезита.

С. В. Потапенко (5) указывает, что в его опытах так вели себя тонкозернистые разности, и объясняет это тем, что „плохо окристаллизованные“ доломиты начинают еще до распадания двойной соли отдавать углекислоту по уравнению: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 = \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2$. Однако гипотетическое соединение $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$ в дальнейшем себя никак не проявляет. К тому же, сама возможность образования такого соединения никак не вытекает из известных данных по кристаллохимии доломита.

Позже Л. Г. Берг (2) показал, что присутствие в породе незначительных количеств хлоридов или нитратов щелочных металлов может снизить температуру первого эффекта доломита вплоть до температуры распада магнезита. Промывание пробы водой позволяет получить для этой же породы нормальную доломитовую кривую нагревания.

Незнание этого обстоятельства служило в прошлом источником ошибок. Так например, исследованные В. Б. Татарским керны скважины, пробуренной в Хаудаге, представлявшие по химическому составу и оптическим свойствам нормальный доломит (8), были затем другими авторами на основании данных термического анализа приняты за смесь свободного магнезита и кальцита (4).

Существенный практический интерес для оценки надежности термического метода при диагностировании доломита представляет выяснение влияния таких факторов, как структура породы, наличие разного рода включений внутри кристаллов и присутствие в породе тех или иных некарбонатных минералов.

Я. В. Самойлов (6) нашел, что кальцит, распыленный в большом количестве кварцевого песка, заметно понижает свою температуру диссоциации. Это понижение возрастает, если кварцевый песок заме-

нить прокаленной окисью алюминия. Автор объясняет описанное явление тем, что наполнитель адсорбирует выделяющуюся углекислоту, облегчая дальнейшее разложение кальцита. Исходя из этого, следует ожидать, что при прочих равных условиях действие примеси будет зависеть от степени ее дисперсности.

В. П. Иванова в серии опытов установила закономерное понижение температуры диссоциации кальцита при прибавлении к нему различных количеств каолина.

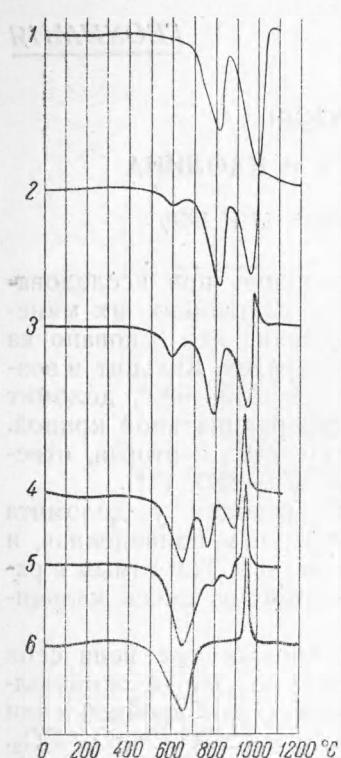


Рис. 1. 1 — доломит, 2 — 85 вес. % доломита + 15 вес. % каолина, 3 — 70 вес. % доломита + 30 вес. % каолина, 4 — 50 вес. % доломита + 50 вес. % каолина, 5 — 15 вес. % доломита + 85 вес. % каолина, 6 — каолин

На рис. 1 приведены кривые нагревания исходных образцов доломита и каолина и их смесей.

Первая доломитовая остановка на всех полученных термограммах (см. рис. 1) лежит в интервале 680—820°. Начало ее отмечается при температурах: 680, 680, 680, 720 и 750, а конец соответственно при 820, 820, 800, 780 и 800°. Существенного и закономерного понижения температуры распада доломита не наблюдается. Наоборот, примесь больших количеств каолина служит причиной некоторого повышения температуры начала распада доломита. Все это позволяет считать, что присутствие каолина, даже в больших количествах, не препятствует определению доломита методом термического анализа.

Л. В. Пустовалов (7), исследуя доломитовые мергели, содержащие около 40% нерастворимого остатка обнаружил значительное понижение температуры первого („доломитового“) эффекта.

Основываясь на упомянутых выше опытах Я. В. Самойлова, автор объясняет снижение температуры разложения доломита присутствием значительных количеств постороннего вещества. Однако осталось неустановленным, влияла ли в данном случае именно глинистая примесь или что-либо иное.

Ввиду отсутствия в литературе прямых данных о влиянии глинистого вещества на ход диссоциации доломита была поставлена серия опытов по термическому анализу (в виде дифференциальных кривых нагревания) смесей чистого доломита и каолина.

Исходными материалами служили доломит состава: нерастворимый остаток 2,55%; Al_2O_3 0,08%; Fe_2O_3 0,38%; FeO 0,70%; CaO 29,46%; MgO 20,80%; SO_3 0,19%; п. п. 45,85%; Σ 100,01%*, что, за вычетом нерастворимого остатка и незначительных количеств Al_2O_3 и Fe_2O_3 , дает в молярных процентах: FeO 0,5%; CaO 24,8%; MgO 24,7%; SO_3 0,1%; п. п. (CO₂) 49,8% и отмеченный глуховецкий каолин.

Кривые нагревания были получены дифференциальным методом и регистрировались с помощью пиromетра Курнакова. Нагрев образцов производился в обычных условиях (в воздушной среде) без пропускания CO₂. Скорость нагрева $\sim 16^\circ$ в минуту. Навеска образца 1,5 г.

* Анализ выполнен аналитиком ВСЕГЕИ А. Н. Аксельрод.

Попутно термограммы смесей обнаружили следующие любопытные особенности.

1. Вторая эндотермическая остановка доломита, отвечающая диссоциации CaCO_3 , у исходного образца более интенсивно развита, чем первая. Однако даже небольшая примесь каолина сильно понижает ее интенсивность по сравнению с первой остановкой. Очевидно, это есть результат наложения эндотермической реакции (разложения CaCO_3) и экзотермического пика каолина — образование муллита⁽¹⁾. Отмеченное явление необходимо принимать во внимание при расчете относительных количеств кальцита и доломита по термограммам, если в анализируемых породах, кроме карбонатных минералов, присутствует и глинистое вещество.

2. Начало диссоциации CaCO_3 существенно понижается только при значительной примеси каолина. Конец также наступает раньше в смесях с большой примесью каолина. Как первое, так и второе явление вполне закономерно.

Если при небольших количествах каолина понижение температуры конца эндотермической остановки, отвечающей диссоциации CaCO_3 , можно объяснить наложением экзотермической реакции каолина, то большие количества его должны влиять, главным образом, как наполнитель, разбавляющий карбонат и уменьшающий парциальное давление CO_2 (см. ⁽⁹⁾, стр. 69). Об этом говорит, во первых, постоянство температуры начала диссоциации при небольших количествах каолина (она понижается только при содержании каолина не меньше, чем 50%), во вторых, как видно из термограммы, при 85% каолина в пробе диссоциация CaCO_3 заканчивается раньше, чем начинается экзотермический пик каолина.

Очень интересен тот факт, что влияние наполнителя практически не отражается на первой доломитовой остановке. Если бы первая реакция доломита заключалась в отделении углекислоты по уравнению $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 = \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO} + \text{CO}_2$, то присутствие наполнителя снижало бы температуру и этой реакции.

Отсутствие такого понижения хорошо согласуется с современным представлением о первой реакции доломита как о реакции распада его на свободные карбонаты кальция и магния, причем образующийся свободный MgCO_3 немедленно разлагается, так как температура распада доломита значительно выше, чем температура диссоциации углекислого магния.

3. Следует отметить, что примесь доломита не влияет на температуру начала диссоциации каолина. Температура конца этой реакции находится в зависимости от количества каолина в смеси.

Поступило
11 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин и К. М. Феодотьев, ДАН, **65**, № 3 (1949). ² Л. Г. Берг. ДАН, **38**, № 1 (1943). ³ Н. Д. Палицын, Тр. НИГРИ, сер. А, в. 101 (1938). ⁴ В. Б. Порфириев, Условия образования нефти и нефтяных месторождений в республиках Средней Азии, Ташкент, 1941. ⁵ С. В. Потапенко, ЖПХ, **5**, в. 6—7 (1932). ⁶ Я. В. Самойлов, Изв. АН, 1385—1394 (1914). ⁷ Я. В. Самойлов, и Л. В. Пустовалов, Тр. Ин-та прикл. минер., в. **26** (1926). ⁸ В. Б. Татарский, Тр. Нефт. геол.-разв. ин-та, сер. А, в. 112 (1931). ⁹ А. И. Цветков, Тр. Ин-та геол. наук, в. 106 (1949).