

В. Н. СВЕШНИКОВА

**РАСТВОРИМОСТЬ В ВОДЕ ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ  
ИЗВЕСТНЯКОВ И ДОЛОМИТОВ ПРИ 25° И 1 АТМ. ДАВЛЕНИЯ СО<sub>2</sub>**

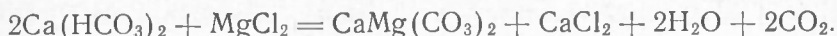
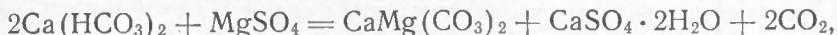
*(Представлено академиком И. И. Черняевым 28 IV 1952)*

Минерал доломит относится к осадочным горным породам. Теоретический химический состав: 54,2% CaCO<sub>3</sub> и 45,8% MgCO<sub>3</sub>. Кристаллы относятся к тригональной сингонии. Твердость 3,5—4. Удельный вес 2,8—2,9.

В состав природного доломита может входить целый ряд сингенетичных минералов: гипс, ангидрит, целестин, флюорит, хлористый натрий, битуминозные вещества, образуя специфичную с генетической точки зрения минеральную ассоциацию и сильно влияя на физико-химические свойства минерала. Наиболее характерными микроструктурами доломита являются: пелитоморфная с размером частиц в несколько тысячных миллиметра; мелкокристаллическая, когда почти вся порода слагается из превосходно образованных ромбоэдров. Доломитам также свойственны оолитовые и другие структуры (1).

Пути образования доломита в природе различны в зависимости от условий. Доломит, образующийся непосредственно из морской воды и в карбонатном морском илу до завершения процессов диагенеза, обычно называют первичным, а получающийся в уже сформированной плотной породе под действием притекающих извне растворов — вторичным (2). Выпадение доломита непосредственно из морской воды может происходить в результате смешения пресных континентальных и соленых морских вод. На этот путь его образования указывал Н. С. Курнаков в связи с исследованием соляных озер Крыма (3).

Процесс образования доломита первичного происхождения может протекать согласно следующим реакциям:



Образование вторичных доломитов из уже сформировавшихся известняков обычно объясняется реакциями Гайдингера и Мариньяка:



Химизм реакции образования доломита в результате указанных реакций детально исследован О. К. Янатьевой, изучившей политерму растворимости системы: [Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] — H<sub>2</sub>O (4).

В результате происходящих в природе реакций доломитизации известняков наряду с чистым минералом доломитом имеются и доломитизированные известняки и известковистые доломиты, в которых процесс доломитизации не дошел до конца.

В табл. 1 представлен химический состав карбонатных пород месторождения Могутова гора и Яблоневый овраг района г. Куйбышева. Анализы характерных образцов показали, что доломитизация известняков в них весьма разнообразна и для Могутовой горы постепенно повышается от 5,25 до 94,51%  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ . Согласно Вешнякову (1), последние можно классифицировать по содержанию в них доломита следующим образом: №№ 22, 23, 19, 5 — доломитизированные известняки; №№ 7 и 6 — доломитовые известняки; №№ 11 и 10 — известковистые доломиты; №№ 9 и 21 — доломиты.

Таблица 1

Химическая и минералогическая характеристика исследованных карбонатных пород

Абсол. отметка, м	№№ проб	Количество солей в вес. %						Минерал. состав в вес. %		Сумма солей
		$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	нераствор. остаток	$\text{CaSO}_4$	$\text{R}_2\text{O}_3$ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{NaCl}$	доломит	кальцит	
<b>Могутова гора</b>										
80,5	23	2,40	96,61	0,28	0,08	0,10	0,01	5,25	93,76	99,48
77,3	22	6,5	92,31	0,30	0,18	следы	следы	14,21	84,60	99,29
73,6	19	4,51	95,13	0,57	0,14	"	"	9,86	89,78	100,35
74,2	5	10,68	88,82	0,11	—	"	0,01	23,35	76,15	99,61
75,45	7	13,75	85,67	0,10	0,15	0,07	следы	30,07	69,35	99,74
75,2	6	17,38	80,93	0,77	0,12	0,30	"	38,00	60,31	99,50
79,3	11	35,57	63,20	0,18	0,13	0,25	0,03	77,78	20,99	99,36
78,5	10	36,80	61,20	0,66	0,04	0,17	0,02	80,47	17,53	98,89
77,2	9	42,20	54,98	1,37	0,39	0,13	0,03	92,28	4,90	99,10
76,0	21	43,22	54,68	1,67	0,28	следы	0,05	94,51	3,39	99,90
<b>Яблоневый овраг</b>										
62,23	39	1,04	97,36	0,87	0,05	0,14	0,01	2,27	96,13	99,46
87,07	45	2,19	95,96	1,86	0,31	0,19	0,01	4,79	93,36	100,51
74,57	41	1,97	96,83	1,01	0,10	следы	—	4,31	94,49	99,91
99,66	46	2,80	98,15	0,20	0,04	—	следы	6,12	94,83	101,19
99,16	47	4,15	96,00	0,28	0,10	0,07	"	9,07	91,08	100,60
88,82	44	14,85	85,05	0,80	0,13	0,23	0,04	32,47	67,43	101,10
61,23	40	18,60	81,30	0,08	0,14	0,22	следы	40,67	59,23	100,34
89,57	43	34,42	63,35	1,42	0,52	0,22	"	75,27	22,50	99,93
74,02	42	1,46	97,50	0,87	—	следы	"	3,19	96,77	99,83

Анализы солянокислых вытяжек из образцов (2% соляной кислотой) показали наличие в них иона  $\text{SO}_4$ . Так как влаги в образцах содержится лишь сотые доли процента и она удаляется при  $110^\circ$ , то следует предполагать наличие в них ангидрита, а не гипса.

Из всех исследованных образцов карбонатных пород доломиты №№ 21, 9 и 43 отличаются максимальным содержанием ангидрита, поваренной соли и нерастворимого остатка. Имея в виду вторичное происхождение исследованных доломитов, совершенно естественно ожидать в них примесь таких веществ, как ангидрит, поваренная соль и битуминозные вещества.

Изменение содержания примеси в породе с доломитизацией известняков представлено на рис. 1, из которого видно, что при одном и том же проценте доломита содержание примесей в образцах месторож-

дения Могутова гора меньше, чем в образцах месторождения Яблоневый овраг. На прямую зависимость между доломитизацией и содержанием  $\text{SO}_3$  в карбонатных породах указывал Н. Д. Палицын<sup>(5)</sup>. В. Б. Татарский утверждает, что несколько повышенная концентрация солей является фактором, благоприятствующим образованию доломита<sup>(2)</sup>.

Наряду с исследованием химического состава минералов был произведен Н. Н. Евсеевой фазовый анализ термографическим методом. Во всех образцах, содержащих свыше 15% доломита, были обнаружены два термических эффекта: первый — распад доломита 736—754° (Могутова гора), второй — диссоциация кальцита 880—908° (Могутова гора). Других термических эффектов на кривых нагревания обнаружено не было.

Растворимость в воде доломитизированных известняков и доломитов, состав которых приведен в табл. 1, определялась при 25° и 1 атм. давления  $\text{CO}_2$ . Указанные условия были выбраны по двум причинам. Во-первых, чтобы получить сравнимые результаты с изученной в этих условиях системой  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ <sup>(4)</sup>; во-вторых, чтобы достигнуть равновесия в более короткий срок. Растворимость в воде доломитов ничтожно мала, а сам процесс растворения чрезвычайно медленен.

Достижение равновесия контролировалось отбором проб и титрованием их 0,1 N соляной кислотой. Равновесие для проб с преобладанием кальцита достигалось через 3 недели. Для образцов минералов, содержащих много доломита и мало кальцита, равновесие наступало через 3 мес. Растворимость отдельных образцов карбонатных пород приведена в табл. 2. Растворимость устанавливалась титрованием навески раствора в 30—50 г 0,1 N соляной кислотой, а также определением в ней Ca и Mg. Ca определялся в виде щавелевокислого с последующим титрованием 0,1 N  $\text{KMnO}_4$ ; Mg — обычным весовым методом по Шмитцу. Полученные цифры пересчитывались на миллимоли  $(\text{HCO}_3)_2$  или Ca и Mg на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  и наносились на диаграмму растворимости системы  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 25° и 1 атм. давления  $\text{CO}_2$ .

Диаграмма  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2) состоит из трех ветвей: кривой растворимости магнезита, кривой растворимости доломита и кальцита<sup>(4)</sup>. Из диаграммы следует, что точки совместной кристаллизации отвечают смесям: доломит + кальцит, доломит + магнезит. Парагенез минералов в равновесном состоянии магнезит + кальцит невозможен.

Полученные данные по растворимости доломитизированных известняков и доломитов представлены в табл. 2 и на рис. 2. Несмотря на совершенно различное соотношение между кальцитом и доломитом в доломитизированных известняках, растворимость их практически одинакова, отвечает точке совместной кристаллизации на диаграмме доломит + кальцит (рис. 2) и равна 10,4 ммоль  $(\text{HCO}_3)_2$  на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  (среднее из 10 определений). Растворимость известняков (№№ 23, 41

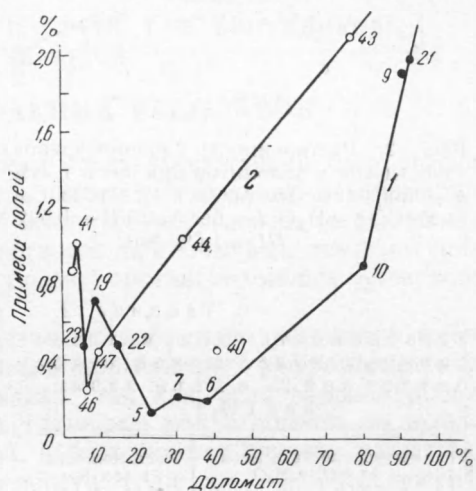


Рис. 1. Содержание некарбонатных примесей в природных карбонатах. 1 — Могутова гора, 2 — Яблоневый овраг

