

О. К. ЯНАТЬЕВА

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 III 1954)

Исследование физико-химических свойств карбонатных пород и в первую очередь растворимости их необходимо при решении комплекса вопросов, связанных с изучением и освоением месторождений этих пород. Мы систематически исследовали сначала чистые природные карбонаты кальция и магния — доломит, кальцит, магнезит, составляющие карбонатную породу (1, 2). Данные по растворимости их приведены на рис. 1 в виде политермы системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур от 0 до 55° при парциальном давлении CO_2 около 1 атм.; на оси абсцисс отложены количества $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, на оси ординат количества $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, выраженные в миллимолях на 1000 г раствора.

Составы растворов, насыщенных по отношению к чистому доломиту ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), располагаются на диаграмме на биссектрисе угла, в точках пересечения ее с кривыми насыщения доломитом, значения растворимости для чистых кальция (CaCO_3) и магнезита (MgCO_3) — на координатных осях и для двух фаз (смесей) — в узловых точках диаграммы.

Кривые (жирные), соединяющие эти узловые точки, соответствуют растворимости двух фаз при любой температуре от 0 до 55°; кривая (жирная) вправо от биссектрисы соответствует совместной растворимости доломита с магнезитом, влево — доломита с кальцитом. Других парагенетозов твердых фаз при рассматриваемых температурах и P_{CO_2} на диаграмме нет, что не исключает существования их при других условиях. Отметим при этом, что из трех карбонатов доломит здесь наименее растворим, магнезит — наиболее (см. рис. 1).

Диаграмма равновесий системы может служить для характеристики и контроля некоторых карбонатных пород, в частности волжских месторождений, содержащих незначительные примеси сульфатов и следы хлоридов. При изучении породы — на растворимость доломита, кальцита и магнезита будут в известной мере влиять имеющиеся в ней примеси (гуминовые кислоты, кремнезем, глина и др.), однако общие закономерности в растворимости карбонатов породы будут в основном сохраняться.

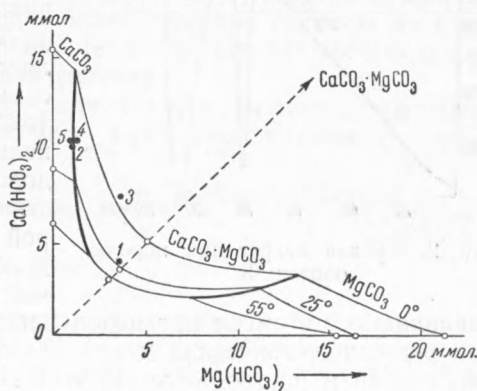


Рис. 1. Политерма системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ атм.

Исследованные нами пять образцов пород со скважины 21 месторождения «Могутова гора» Поволжья* имели состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1

Данные по химическому анализу и растворимости карбонатных пород Поволжья*

№ образцов	Абсолютн. отметка, м	Весовые %						Миллимоль на 1000 г раствора	
		Нераствор. остат.	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	Сумма солей	$Ca(HCO_3)_2$	$Mg(HCO_3)_2$
1	27,0	0,23	0,26	54,36	44,94	0,11	99,90	3,74	3,47
2	53,0	0,07	0,24	77,57	22,02	0,11	100,01	10,12	1,06
3	60,5	0,26	0,28	58,92	40,08	0,31	99,85	7,40	3,35
4	63,0	0,17	0,98	87,35	11,28	0,20	99,98	10,03	1,08
5	65,0	0,14	0,12	95,00	4,65	0,18	100,09	10,14	0,90

* Анализы пород выполнены Е. П. Даниловой.

После непрерывного размешивания проб в воде под током CO_2 при 25° в течение 2 мес. растворимость породы образца 1 оказалась весьма близкой к растворимости чистого доломита (точка 1 на рис. 1 и табл. 1); данные для образцов 2, 4, 5 концентрируются на диаграмме у линии совместной кристаллизации доломита с кальцитом, а для образца 3 значительно отступают вправо от этой моновариантной линии.

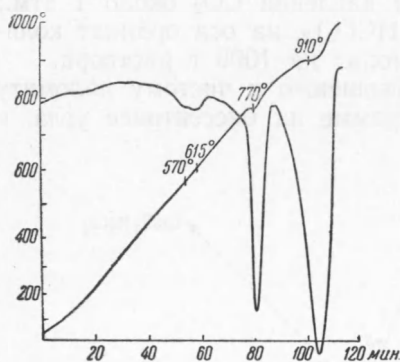


Рис. 2. Кривая нагрева породы образца 3

Термографический анализ определяет пробу 1, как доломитовую породу с незначительной примесью $CaCO_3$ (около 1%); пробы 2, 4, 5 — как смеси кальцита с небольшими количествами доломита — доломитизированные известняки, а пробу 3, термограмма которой приведена на рис. 2, как смесь доломита, кальцита и магнезита. Наличие в пробе 3 магнезита, трудно уста-

навливаемого в смеси при небольших его количествах, такими методами, как рентгенографический и кристаллооптический, подтверждается термографически и растворимостью этой породы, более высокой, чем для образца 1 (поскольку магнезит наиболее растворим), несмотря на весьма близкий химический состав пород 1 и 3 (табл. 1). Присутствием в породе 3 магнезита, наряду с кальцитом и доломитом, объясняется особое положение точки 3, не укладывающейся в парагенезах диаграммы и сдвигающейся от точек 2, 4, 5 (отвечающих смесям кальцита с доломитом) в сторону магнезита.

Таким образом, не касаясь вопросов условий образования магнезита, мы констатируем факт повышенной растворимости отдельных карбонатных пород месторождения «Могутова гора», вследствие присутствия в них магнезита.

Предварительную характеристику пород можно дать и по общей щелочности их растворов. В табл. 2 приведены данные по изменению общей щелочности растворов для 5 исследованных проб. Из табл. 2

* Образцы получены от Гидропроекта через проф. Б. В. Залесского.

видно, что общая щелочность растворов доломитовых пород резко отличается в рассматриваемых условиях от таковой для доломитизированных известняков сразу же после растворения их в воде, что может служить контролем пород.

Таблица 2

Данные изменения общей щелочности растворов во времени (в сутках) для карбонатных пород при 25° и $P_{\text{CO}_2} \sim 1$ атм.

Милл. об-разц.	3	8	15	19	26	36	42	47	52	61
	Миллимоль (HCO_3) ₂ на 1000 г раствора									
1	6,00	6,07	6,39	6,53	6,68	6,75	6,71	7,00	7,22	7,26
2	10,40	10,45	10,59	10,69	10,85	10,94	10,99	11,18	11,10	11,02
3	8,70	8,83	9,62	9,83	10,15	10,15	10,14	10,32	10,70	10,80
4	10,42	10,43	10,38	10,48	10,95	10,95	10,99	11,11	11,13	11,10
5	10,38	10,45	10,92	10,92	11,16	11,04	10,60	—	—	11,05

Итак, нанося значения растворимости карбонатных пород на диаграмму системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, можно судить, в зависимости от местоположения фигуративной точки, о качестве пород (чистые доломиты, известняки, их смеси и т. д.) и классифицировать их.

С другой стороны, зная фазовый состав карбонатных пород, легко определяемый при помощи термографического анализа, и пользуясь изученной диаграммой равновесий, можно предвидеть растворимость этих пород без многочисленных опытов по изучению растворимости, проводя опыты лишь для отдельных образцов.

При наличии в породе значительных примесей сульфатов и хлоридов необходимо пользование диаграммой более сложной системы из карбонатов, сульфатов и хлоридов кальция, магния и натрия, частью которой является приведенная выше тройная система.

Такая сложная диаграмма, изучаемая нами, позволяет одновременно судить и о процессах дедоломитизации пород под влиянием солевых примесей.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
24 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. К. Янатьева, ДАН, 67, 3, 479 (1949). ² О. К. Янатьева, Изв. СФХА, 20, 252 (1950).