Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ГЕОХИМИЯ

О. К. ЯНАТЬЕВА

ДЕЙСТВИЕ НА ДОЛОМИТ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИПСА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОТЫ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 6 XII 1954)

Парагенезы доломита с гипсом встречаются в природе довольно часто ([1,2]). Изучение влияния на карбонатно-сульфатные толщи природных вод представляет известный интерес для геохимии карбонатных пород.

Проведенное нами исследование действия на доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) сначала чистой воды, а затем водных растворов гипса при разных парциальных давлениях углекислого газа показало весьма интересную картину. Для исследования применяли чистейшие препараты: доломит шишимский состава 0,27% нерастворимого остатка, 0,40% суммы полуторных окислов, 53,74% $CaCO_3$ и 45,46% $MgCO_3$; гипс природный, в виде прозрачных бесцветных пластинок, месторождения Караул-Хана, Узб.ССР.

В одних опытах через реакционные сосуды со смесями пропускался углекислый газ непосредственно из стального баллона ($P_{CO_2} \sim 1$ атм.), в других — продувался лабораторный воздух ($P_{CO_2} \sim 0{,}0012$ атм.) при помощи водоструйного насоса.

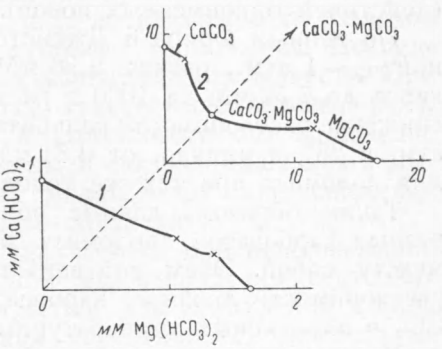


Рис. 1. Растворимость системы $CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O$ при 25°. *1* — $\sim 0{,}0012$, *2* — ~ 1 атм. P_{CO_2}

На рис. 1 приведена изученная нами диаграмма растворимости системы $CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O$. Из диаграммы видно, что доломит обладает переменным характером растворимости, зависящим от величины парциального давления углекислого газа: при $P_{CO_2} \sim 1$ атм. наблюдается конгруентная растворимость, а при низком давлении, около 0,0012 атм. — инконгруентная. Это обстоятельство имеет важное значение при изучении взаимодействия доломита с природными солями и, в частности, с гипсом.

При исследовании растворимости доломита в растворах гипса различных концентраций (от следов до полного насыщения им) было найдено, что при парциальном давлении углекислого газа около 1 атм. и температуре 25° гипс практически не влияет на растворимость двойного карбоната и ведет себя в системе как индифферентный компонент. Так, для всех 10 исследованных смесей (доломит + гипс + + вода) значения общей щелочности растворов при сохранявшейся конгруентной растворимости доломита не превышали 6,86 мМ $(HCO_3)_2$ на 1000 г раствора, мало отличаясь от растворимости чистого доломита в воде (6,49 мМ) ([3]).

Совсем иные результаты получены для аналогичных смесей при той же температуре 25°, но при давлении P_{CO_2} около 0,0012 атм. Здесь прежде всего отмечали резкое снижение общей щелочности растворов с одновременным увеличением концентрации сульфата магния, что

находится в прямой связи с инконгруентной растворимостью двойного соединения.

Если растворимость доломита в чистой воде при $P_{CO_2} \sim 0{,}0012$ атм. и 25° соответствовала 1,42 мМ $(HCO_3)_2$, 0,40 мМ Ca и 1,02 мМ Mg на 1000 г раствора, то при избытке гипса неизменно получали 0,45 мМ $(HCO_3)_2$, 2,85 мМ Mg, 15,28 мМ Ca и 17,68 мМ SO_4, т. е. общая щелочность растворов понизилась в три с лишним раза (от 1,42 до 0,45 мМ), а содержание магния, соответственно, повысилось почти в три раза (от 1,02 до 2,85 мМ). Кажущееся на первый взгляд уменьшение растворимости доломита на основании данных общей щелочности растворов является обманчивым, сущность происходящих при этом процессов на самом деле гораздо сложнее.

И действительно, согласно схеме реакции

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4 = 2CaCO_3 + MgSO_4 \ (+ \text{вода})$$

в твердой фазе при рассматриваемых условиях должен выпадать карбонат кальция, образующийся как в результате разложения доломита, так и за счет взаимодействия гипса с карбонатом магния, появляющимся в значительных количествах в растворе при инконгруентной растворимости доломита. Наличие же столь низкой общей щелочности растворов, повидимому, обусловлено высаливающим действием сульфата кальция по отношению к образующемуся карбонату кальция (действием одноименных ионов).

По данным Фрира и Джонстона ([4]), растворимость кальцита при 25° и $P_{CO_2} \sim 1$ атм., равная 8,98 мМ, снижается в присутствии избытка гипса до 7,52 мМ на 1000 г раствора. Мы наблюдали гораздо большее снижение растворимости кальцита под влиянием гипса при $P_{CO_2} \sim 0{,}0012$ атм. и 25°, а именно, от 0,81 мМ $(HCO_3)_2$ (в чистой воде) до 0,38 мМ; для доломита при тех же условиях получали 0,45 мМ $(HCO_3)_2$.

Таким образом, данные общей щелочности растворов для двух разных карбонатов (доломита и кальцита) почти полностью совпали между собой. Этим подтверждается существование инконгруентной растворимости двойного карбоната при низком парциальном давлении CO_2 в одинаковых температурных условиях.

Итак, весьма различное действие водных растворов гипса на доломит обусловлено переменным характером растворимости последнего при разных условиях. Этим, очевидно, следует объяснить сохранение в природе в одних условиях устойчивых парагенезов доломита с гипсом при действии на них вадозных вод, в других, наоборот, быстрое нарушение их с появлением парагенезов кальцит + гипс ([1]); сульфат кальция, «индиферентный» в системе при повышенных P_{CO_2}, становится активным агентом раздоломичивания пород при низких P_{CO_2}.

Результаты исследования имеют значение и при изучении действия «гипсовых» вод на гидротехнический бетон с карбонатным заполнителем (доломитом, доломитизированным известняком, известковистым доломитом и др.). При фильтрации через бетон минерализованных вод в обычных природных условиях кажущаяся мало заметная растворимость карбонатов должна сопровождаться, как было указано выше, образованием значительных количеств сульфата магния, влияющего соответственным образом на условия устойчивости сульфоалюминатов кальция и тем самым на прочность бетона.

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

Поступило
22 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. П. Кротов, Тр. Общ. естествоисп. при Каз. гос. унив., **50**, в. 6 (1925). [2] Л. В. Пустовалов, Петрография осадочных пород, ч. 2, М., 1940. [3] О. К. Янатьева, Изв. СФХА, **20**, 252 (1950). [5] G. L. Frear, J. Jonston, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2082 (1929).