

Н. Т. МАНДРИКОВА, Г. Н. ПЕРОЗИО, В. И. ФЕДЮНИНА

### СИНТЕЗ ПРОТОДОЛОМИТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 IV 1974)

В цементе терригенных пород мезозоя Западно-Сибирской плиты широко распространены метастабильные Fe—Mg-кальцит и протодоломит. Формирование этих минералов происходило на разных этапах катагенеза и обусловлено подземными водами (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Чтобы подтвердить последнее, были поставлены эксперименты по синтезу протодоломита из слабо минерализованных растворов, по составу близких подземным водам (<sup>3</sup>). Синтез осуществлен в системе  $\text{Ca}^{2+}$ — $\text{Mg}^{2+}$ — $\text{Na}^+$ — $\text{Cl}^-$ — $\text{CO}_3^{2-}$ — $\text{NH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ .

Доломитовой структуре соответствует соотношение  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1 : 2$ , поэтому пределы изменения содержания реагирующих ионов исходного раствора были: Ca 0,12—3,00, Mg 0,07—1,8, Na 0—20, Cl 0—31,  $\text{CO}_3^{2-}$  0,88—7,05 г/л, при общей минерализации 28—79 г/л.

Осаждение проводили смешиванием Ca—Mg-хлоридного раствора с раствором углекислого натрия при pH 8,5—9,7, что устанавливали добавлением разбавленного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в области изотермы 55° при атмосферном давлении и различном времени контакта осадка с раствором (от 10 мин. до 3 мес.).

В выбранной системе протодоломит кристаллизуется. Вначале это гель, который через несколько дней уплотняется и оседает на дно. Концентрация раствора с содержанием Ca 0,5 и Mg 0,3 г/л является критической: при всех значениях выше этого в осадок выпадает протодоломит, ниже — только магнезиальные кальциты. В качестве характеристики раствора, определяющей влияние концентрации иона  $\text{CO}_3^{2-}$  на процесс осаждения, взято было отношение  $K = \text{CO}_3^{2-} / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ . Наименьшее значение  $K$ , при котором еще образуется протодоломит, равно 0,5. Начальной фазой в осадках такого раствора всегда был высокомагнезиальный кальцит, который в процессе старения переходит в протодоломит. Зависимость состава осадка от времени его формирования и от отношения Ca : Mg в растворе показана на рис. 1. Очевидна роль преобладающих количеств магния в растворе. Однако протодоломитовая фаза имеет место и при наименьшем отношении  $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 1 : 0,4$ , она вначале появляется в осадке в виде магнезиального кальцита с 19 мол. %  $\text{MgCO}_3$  (опыт № 13; 7 суток). Наблюдается зависимость осаждения протодоломита от времени контакта осадка с раствором. Она проявляется тем сильнее, чем короче время равновесия осадка с раствором и чем дальше состав начальной фазы от доломитового (рис. 1, опыты №№ 12, 13). Значение времени при формировании протодоломита, по мнению авторов, связано с явлениями, происходящими в коллоидной системе. Образование геля создает условия замедленной кристаллизации, которая способствует формированию трудно кристаллизующихся двойных солей, в том числе доломита (<sup>4</sup>). Образующиеся в начале осаждения частицы, подобные коллоидным, неоднородны, их состав лежит в широком диапазоне состава Ca—Mg-карбонатов. Ионный обмен сдвигает состав фаз в сторону устойчивого соединения, каким в данной ассоциации является протодоломит. Хранение и тепловая обработка приводят к преобразованию Mg-кальцита (см. рис. 1).

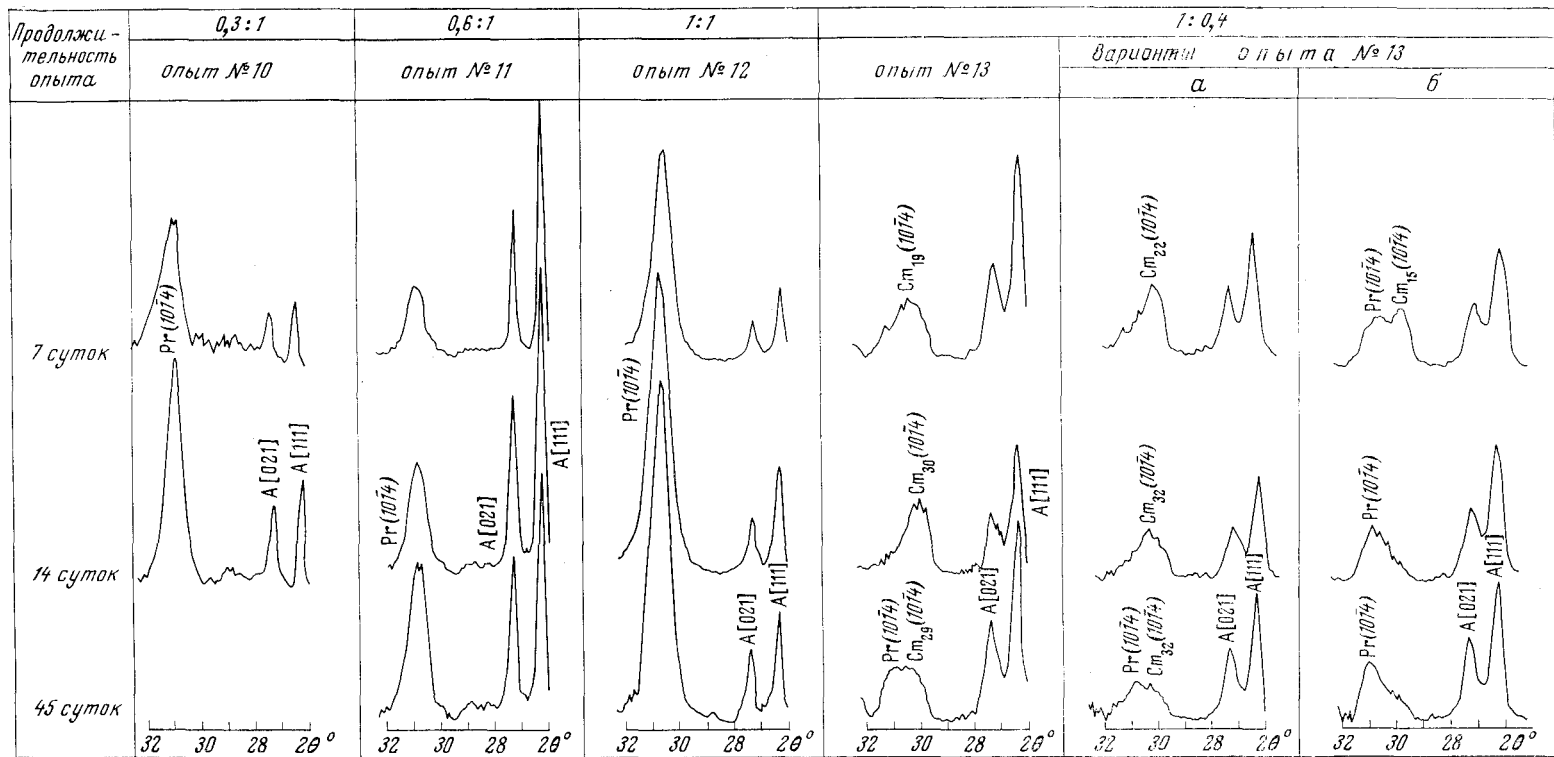


Рис. 1. Участки дифрактограмм осадков, полученных из растворов с минерализацией 62 г/л и суммой Ca+Mg=4,8 г/л при разных значениях отношений Ca : Mg в исходном растворе. Условия съемки: установка ДРОП-1,5, CuK $\alpha$ , 35 кв, 20 ма, V счетчика = 1град/мин, RC=8 сек. А – арагонит, Cm – магниальный кальцит с % изоморфного MgCO $_3$ , Pr – протодоломит. а – через 6 мес. хранения раствора, б – после прогревания при 100° в течение 6 час

Первичные осадки представляют собой мелкие сферолиты размером 0,002—0,007 мм, прогретые — в отдельных случаях обнаруживают слияние 3—4 сферолитов без укрупнения их самих.

Наблюдаемые фазовые изменения в твердом состоянии позволяют предположить следующий механизм преобразования осадка. Приближение состава фазы к протодоломитовому без появления дополнительных фаз (опыт № 13, б (рис. 1); 14 и 45 суток) свидетельствует о преобразованиях посредством диффузии ионов внутри данной фазы свежего тонкодисперсного осадка. При появлении двух фаз из одной при старении диффузия ионов приводит к распаду неустойчивой фазы, состав которой далек от протодоломитового, и к выделению более устойчивых соединений, начальные зародыши которых, очевидно, существовали в осадке. Последнее обстоятельство представляет определенный интерес и может быть использовано при объяснении некоторых вопросов генезиса древних устойчивых форм кальцита и доломита.

Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья  
Новосибирск

Поступило  
22 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Н. Перозио, Н. Т. Мандрикова, В кн. Физические методы исследования минералов осадочных пород, «Наука», 1966. <sup>2</sup> Г. Н. Перозио, Н. Т. Мандрикова, ДАН, т. 199, № 4, 913 (1971). <sup>3</sup> А. Э. Конторович, Ю. Г. Зимин, Тр. Сиб. н.-и. инст. геол., геофиз. и мин. сырья, в. 78 (1968). <sup>4</sup> G. R. Goldsmith, J. Geol., v. 61, 5, 439 (1953).