

УДК 552.541

М.А. Пшевлодский, Е.А. Меньшикова, С.В. Мусакулова

Пермский государственный национальный
исследовательский университет

НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО (ДСК/ТГ) АНАЛИЗА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Приведены результаты синхронного термического (ДСК/ТГ) анализа известняков, представленных органогенно-детритовыми и пелитоморфными разностями. Выполнение термического анализа на небольшой навеске и низкой скорости нагрева демонстрирует, наряду с выраженным эндотермическим эффектом диссоциации карбоната кальция, эффект кристаллизации извести.

Ключевые слова: карбонатные породы, известняк, диссоциация, кристаллизация, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2025.156

Карбонатные породы используются для производства широкого перечня строительных материалов. При этом направлениях использования определяется минеральным составом, видом и количеством примесей, физико-механическими характеристиками [1, 2, 3]. Многие ценные продукты на их основе (известь, цемент, клинкер, керамика) производятся с применением процесса обжига, параметры которого можно изучить методом термического анализа [4]. Большое внимание к изучению карбонатных пород связано с нефтегазовой отраслью. В многочисленных работах [5, 6, 7] этого направления авторами ставятся задачи совершенствования методических подходов по изучению карбонатных коллекторов нефти и газа, которые основываются на четком представлении об их свойствах, условиях образования и преобразования, формирующих емкостные и фильтрационные свойства. Важной задачей исследований карбонатных пород является и аспект формирования в них карстовых явлений, который связан с анализом вопросов влияния структурно-текстурных характеристик на процессы закарстованности [8, 9, 10, 11].

Целью данного исследования является оценка влияния кристаллохимических особенностей карбонатных пород на результаты термического анализа. Исследования проведены на примере шести образцов учебной коллекции кафедры минералогии ПГНИУ, представленных

пелитоморфными (образцы 1, 2, 3) и органогенно-детритовыми (образцы 4, 5, 6) разностями (таблица).

Исследования проб проведено с применением метода синхронного термического анализа, сочетающего термогравиметрический (ТГ) метод, основанный на изучении закономерностей изменения массы образца при нагревании, и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), фиксирующей тепловые эндо- и экзоэффекты, происходящие в образце при нагревании или охлаждении. Анализ проведен на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch). Воздушно сухой образец, после измельчения помещался в корундовый тигель и нагревался до температуры 1200°C со скоростью 10°C в минуту. Исследование проводилось в динамической газовой атмосфере с применением Ar (скорость подачи газа – 10 мл/минуту для весовой системы, 20 мл/минуту для измерительной камеры). Анализ термических кривых проведен с применением опубликованных данных термического анализа минералов и горных [12, 13]. Результаты исследований, включая макроскопическое описание образцов, приведены в таблице.

При нагревании карбонатные минералы подвергаются диссоциации с разложением на оксид металла и углекислый газ, что приводит к разрушению первоначальной структуры. Реакция диссоциации – эндотермическая [12, 13]. Наглядную информацию о начале и окончании процесса диссоциации можно получить по данным термического анализа (ДТА, ДСК). Согласно многочисленным опубликованным данным, посвященным изучению преобразования карбонатов при нагревании с применением термического анализа, детальный анализ которых проведен в работе [1], единственным эффектом в кальците является эндотермический эффект диссоциации, который происходит в высокотемпературном интервале (начало процесса при 750°C, окончание – при 1050°C, максимум эндоэффекта по данным разных авторов достигается от 825 до 930°C). На эти результаты оказывают влияние различные факторы (скорость нагрева, масса навески, наличие различных примесей в анализируемом веществе, его кристаллохимические особенности) [12]. При этом эффект кристаллизации CaO, который описан в технологических работах [4, 14, 15] не указан, включая даже справочные геологические данные [12, 13].

Проведенные авторами исследования образцов известняка, выполненные на примере навески в 5 мг и скорости нагрева 10°C в минуту, продемонстрировали присутствие для всех образцов выраженного экзотермического эффекта кристаллизации CaO (извести), который для отдельных образцов энергетически сопоставим с эффектом диссоциации

и наблюдался в диапазоне 1000-1100°C (рис. 1). Переход для отдельных образцов на большую скорость нагрева (30°C в минуту) и навеску в 20 мг также подтвердил наличие этого эффекта (рис. 2).

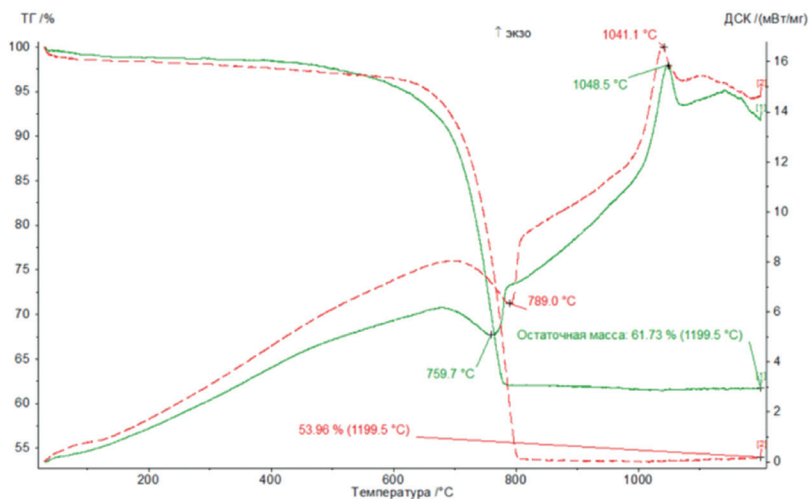


Рис. 1. Термические кривые (ДСК, ТГ) образцов 2 (линии 1) и 5 (линии 2, пунктир) для навески 5 мг, скорость нагрева 10°C в минуту

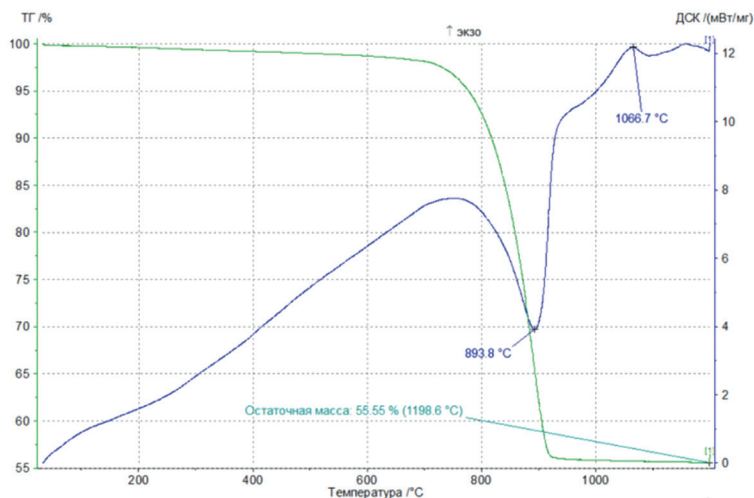


Рис. 2. Термические кривые (ДСК, ТГ) образца 4 для навески 20 мг, скорость нагрева 30°C в минуту

Таблица

Результаты исследований образцов карбонатных пород

№	Макроописание образца	Результаты термического ДСК/ТГ анализа
1.	Известняк светло-серого цвета с мелко-микрозернистой структурой (размеры зерен менее 0,1 мм). Текстура массивная, порода плотная, излом раковистый. Основная масса сложена кальцитом, наблюдаются единичные обломки скелетных форм менее 3 мм, присутствуют единичные примазки глинистого материала желтовато-коричневого цвета	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 790,7°C с потерей массы 36,66%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1058,3°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 62,34%
2.	Известняк глинистый светло-серого цвета. Структура пелитоморфная, текстура неясно слоистая, образец плотный. Излом раковистый, ступенчатый. Основная масса сложена кальцитом	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 759,7°C с потерей массы 35,30%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1048,5°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 61,73%
3.	Известняк светло-серого цвета с микрозернистой структурой. Текстура неясно слоистая, образец плотный, крепкий, излом раковистый, ступенчатый. Основная масса сложена кальцитом. Наблюдается равномерное распределение по породе дендритов темно-серого, почти черного цвета	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 782,2°C с потерей массы 42,95%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1048,1°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 56,80%
4.	Известняк детритовый серого цвета, местами с коричневатым оттенком. Структура биоморфно-детритовая. Текстура массивная, образец высокой крепости, излом ступенчатый. Порода сложена обломками различных скелетных форм, в частности морских лилий и брахиопод, размером от 2 мм до 10 мм. Все скелетные формы сложены кальцитом. На поверхности породы наблюдаются примазки глинистого материала желтовато-коричневого цвета	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 775,3°C с потерей массы 37,22%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1041,4°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 61,18%
5.	Известняк светло-бежевого цвета. Структура биоморфная цельноскелетная. Текстура массивная, плотная, со ступенчатым изломом. Порода представлена раковинами двухстворок (ракушечник), размерами от 4 мм до 10 мм. Основная масса сложена кальцитом.	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 789°C с потерей массы 42,76%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1041,1°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 53,96%
6.	Известняк детритовый серого цвета с коричневатым оттенком. Структура разнотетритовая с размерами скелетных форм от 2 мм до 10 мм. Текстура массивная. Порода визуально сложена обломками морских лилий, гастропод, мшанок, брахиопод. Все скелетные формы сложены кальцитом. Образец пористый с биопустотами размером до 5 мм.	Эндотермический эффект диссоциации кальцита с пиком эффекта при 779,3°C с потерей массы 38,43%. Кристаллизация извести с пиком эффекта при 1039,9°C. Остаточная масса в диапазоне эксперимента 61,5%

Таким образом, современные приборы термического анализа характеризуются высокой чувствительностью метода, отсутствие эффекта кристаллизации в справочных геологических данных объясняется применением приборов с более низкой чувствительностью. Возможно ограничением проявления этого эффекта является большая масса навески (0,3-0,8 г для данных в работе [13], 100 мг – для данных в работе [12]), значительная скоростью нагрева (65° в минуту). Известно, что СаО в отличие от карбоната кальция обладает более низкой теплопроводностью [15], что ограничивает нагрев навески в глубине слоя, блокирует эффект диссоциации и возможно выраженную кристаллизацию. Часто диапазон исследований карбонатов ограничивается температурой 900-1000°С, что оставляет этот эффект за границами исследования.

Полученная дополнительная информация о фазовых превращениях карбонатных пород в процессе нагревания может быть использована специалистами для оптимизации режима обжига, ей следует дополнить и справочные источники по термическому анализу минералов и горных пород. Задачей дальнейших исследований является изучение других разновидностей карбонатных пород на наличие отмеченного эффекта кристаллизации, который может быть дополнительным диагностическим признаком в рамках минералого-литологических исследований, оценки технологических свойств карбонатного сырья.

Библиографический список

1. Чумаченко Н.Г., Хафизов И.М., Упорова М.Г. К вопросу о диссоциации карбонатов при обжиге //Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии: сборник статей /Под редакцией М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. 2020. С. 18-23.
2. Лозовая С.Ю., Ченцов А.Е., Севостьянов А.Э. Анализ области применения карбонатных пород в строительстве // Энергосберегающие технологические комплексы и оборудование для производства строительных материалов: Межвузовский сборник статей / Под редакцией В.С. Богданова. Том Выпуск XVII. Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2018. – С. 214-217.
3. Тараканов О.В., Белякова Е.А., Кагина А.А. Перспективы применения карбонатных пород в бетонах нового поколения // Региональная архитектура и строительство. 2021. № 3(48). С. 87-96.
- Батенин В.М., Ковбасюк В.И., Кретова Л.Г., Медведев Ю.М. Пылевой реактор обжига известняка // Теплофизика высоких температур. 2015. Т.53. №2. С.301-311. DOI: 10.7868/S0040364415020040
4. Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Лазарев Д.А., Спасённых М.Ю., Козлова Е.В. Комплексное исследование карбонатов в породах методами ИК-спектроскопии, термического анализа и пиролиза Рок-Эвал // Нефтепромысловая химия: Материалы VIII Международной научно-практической конференции. М.: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2021. С. 188-191.
5. Коробкин, В. В., Саматов И.Б., Тулемисова Ж.С. Данные изучения минерального состава и рассеянного органического вещества в породах каменноугольно-

пермского разреза юго-западной части Шу-Сарысуского бассейна // Геология и охрана недр. 2018. № 2(67). С. 17-29.

6. Лобова Г.А., Исаев В.И., Кузьменков С.Г., Лунова Т.Е., Осипова Е.Н. Нефтегазоносность коллекторов коры выветривания и палеозоя юго-востока Западной Сибири (прогнозирование трудноизвлекаемых запасов) // Геофизический журнал. 2018. Т. 40, № 4. С. 73-106.

7. Катаев В.Н. Теория и методология структурно-тектонического анализа в карстоведении: автореф. дисс. д.г-м.н. Пермь, 1999. 45 с.

Катаев В.Н., Ермолович И.Г. Структурно-текстурные ассоциации, трещиноватость и закарстованность карбонатных пород // Материалы VI Всероссийского литологического совещания «Концептуальные проблемы литологических исследований в России». Казань, 2011. Т. I. С. 367-371.

8. Абатурова И.В., Грязнов О.Н. Инженерно-геологические условия месторождений Урала в скальных массивах // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2014. № 6. С. 160-168.

9. Катаев В.Н., Щербаков С.В., Ермолович И.Г. Общегеологический подход к карстологическому прогнозу // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. 2020. № 3 (40). С. 208-217.

10. Комплексный термический анализ минералов. Справочник-Атлас /НСОМ-МИ. Кристаллохимические методы. Методические рекомендации №101. М.: ВИМС, 1994.

11. Термический анализ минералов и горных пород /В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. Л.: Недра, 1974. 399 с.

12. Нестеров А.В., Датукашвили Д.О. Производство кальциевой извести в России // Строительные материалы. 2017. № 3. С. 52–59.

13. Монастырёв А.В. Производство извести. М.: Высшая школа, 1971. 272 с.

SOME PRACTICAL RESULTS OF THERMAL (DSC/TG) ANALYSIS OF CARBONATE ROCKS

M.A. Pshevlodsky, E.A.Menshikova, S.V.Musakulova

kahiro8000@gmail.com

The results of synchronous thermal (DSC/TG) analysis of limestones are presented. Limestones are represented by organogenic-detrital and pelitomorphic varieties. Thermal analysis on a small sample and low heating rate demonstrates, along with the pronounced endothermic effect of calcium carbonate dissociation, the effect of lime crystallization.

Keywords: carbonate rocks, limestone, dissociation, crystallization, differential scanning calorimetry, thermogravimetry.