

К. В. КОСТРЮКОВА

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД
ГАЗОВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Фазовый анализ карбонатных и карбонатсодержащих пород основан на различной скорости разложения отдельных карбонатных минералов соляной кислотой. Это различие можно иллюстрировать примером взаимодействия трех наиболее распространенных карбонатных минералов: кальцита, доломита и магнезита с разбавленной соляной кислотой (разведение 2 : 1).

Равные по весу (0,3 г) карбонаты разлагаются соляной кислотой за следующие промежутки времени: кальцит за 1—2 мин., доломит в тех же условиях за 15—20 мин., а магнезит лишь за 4 часа.

Газоволюмометрический метод был разработан применительно к раздельному определению доломита и магнезита при их совместном нахождении. Если в пробе присутствует и третий карбонат — кальцит (редко встречающееся в природе сочетание), то он может быть рассчитан по данным газоволюмометрического метода и химического анализа. Содержание других карбонатных минералов, встречающихся в породах обычно в незначительных количествах (сидерит, лимонит и др.), отдельно не определяется. Так как последние два минерала разлагаются соляной кислотой с такой же скоростью, что и кальцит, то при вычислении процентного состава карбонатов входящий в их состав ион CO_3^{2-} пересчитывается на кальцит.

В качестве образцов карбонатных минералов для разработки метода количественного определения отдельных карбонатов в породах использовали сравнительно чистые образцы природных карбонатных минералов и образцы карбонатных пород из месторождений Индер, Старобин, Артемовск и стандартный образец, выпускаемый Бюро Стандартов СССР. Все образцы были тонко измельчены до крупности зерна менее 0,2 мм и проанализированы. Однако кристаллы карбонатов имели более мелкие размеры.* В нашем распоряжении имелись пелитоморфный, микро- и мелкозернистый доломит, пелитоморфный, микро- и мелкозернистый магнезит и мелкозернистый кальцит.

Результаты химического анализа карбонатных образцов представлены в табл. 1.

Для разложения карбонатов использовали раствор соляной кислоты, содержащей 25% HCl (разведение 2 : 1). Эта концентрация наиболее удобна, так как позволяет использовать очень малые объемы (5 мл) для разложения карбонатов в породе, навеска которой может быть 1,5—2,0 г.

* По величине зерна карбонатов подразделяются на мелкозернистые (от 0,10 до 0,01 мм), микрозернистые (от 0,01 до 0,001) и пелитоморфные (менее 0,001 мм) формы. См. Я. Я. Яржемский. Микроскопическое изучение галогенных пород. Новосибирск. 1966.

Таблица 1

Данные химического анализа проб карбонатных пород

| Наименование карбоната в пробе | Содержание, вес. % | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-----------------|------|-----|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|
| | Mg++ | Ca++ | SO ₄ | Cl | Na+ | SiO ₂ | R ₂ O ₃ | H ₂ O | CO ₂ |
| Доломит пелитоморф- ный | 11,24 | 20,63 | 0,87 | — | — | 3,66 | 1,48 | — | 44,70 |
| Доломит микрозерни- стый | 12,78 | 22,25 | 0,16 | — | — | 0,06 | 0,09 | 0,06 | 47,81 |
| Доломит мелкозерни- стый | 16,26 | 17,41 | — | — | — | — | 0,1 | — | 48,65 |
| Магнезит пелитоморф- ный | 10,4 | 18,1 | 43,5 | 0,35 | 0,3 | — | — | 0,35 | 18,82 |
| Магнезит микро- и мел- козернистый | 27,97 | 0,48 | — | 0,46 | — | — | — | — | 51,13 |
| Кальцит мелкозернистый | — | 40,0 | — | — | — | — | — | — | 43,91 |

Изучение скорости разложения отдельных карбонатных минералов производилось на приборе, описанном ранее, по методу определения карбонатного иона в карбонатах газовольюмометрическим методом* при температурах 20—22°C и при нагревании до кипения. Отношение за отдельные промежутки времени измеренных и приведенных к нормальным условиям объемов CO₂ к рассчитанному объему для взятой навески данного карбоната дает величину прореагировавшего с соляной кислотой карбоната за указанное время.

Как и следовало ожидать, пелитоморфные формы доломита и магнезита, а также кальцит прореагировали быстрее более крупных кристаллов. Они полностью разложились за 5—10 мин., микрозернистый доломит — за 20—25 мин. и лишь микро- и мелкозернистый магнезит практически не разложился. Измерение объема углекислого газа, полученного от разложения каждого из видов карбоната соляной кислотой (25% HCl), мы производили через 30 мин. от начала опыта, когда газ принял постоянную температуру.

Следовательно, при таком разложении карбонатов соляной кислотой раздельное определение доломита и магнезита газовольюмометрическим методом возможно лишь в случае отсутствия в пробе пелитоморфного магнезита, т. е. проба породы должна содержать доломит с любой величиной зерна, а магнезит лишь микро- и мелкозернистый.

Чтобы распространить применение этого метода на различные доломито-магнезитовые породы, необходимо было подобрать другую солянокислую среду, в которой скорость разложения доломита и пелитоморфного магнезита была бы различной и можно было бы отдельно замерить объем CO₂, относящийся к пелитоморфному магнезиту.

Мы изучили влияние некоторых окислов, солей и глинистого вещества на скорость разложения доломита с различной величиной кристаллов и пелитоморфного магнезита.

В результате исследования было установлено, что ряд окислов (Al₂O₃, Fe₂O₃, CuO и др.) ускоряет процесс разложения карбонатов; хлориды натрия и калия не оказывают влияния на скорость вышеуказанной реакции, а хлорид кальция ускоряет ее, причем с увеличением

* См. стр. 146 этого сборника.

концентрации CaCl_2 до 8—9% возрастает скорость разложения карбонатов; хлорид магния уменьшает скорость реакции разложения пелитоморфного магнезита соляной кислотой; сульфатные соли (Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4) замедляют скорость реакции взаимодействия соляной кислоты с магнезитом и доломитом; присутствие хлорида кальция в солянокислом растворе несколько ускоряет описанный процесс, снижая растворимость сульфата кальция.

На основе вышесказанного можно было предположить, что добавление к навеске пробы породы сульфата кальция изменит скорость разложения доломитов и пелитоморфного магнезита тем же раствором соляной кислоты (25% HCl). Карбонатные породы, которые могли иметь в своем составе сульфатные соли (гипс, ангидрит), надо было разлагать солянокислым раствором, содержащим хлористый кальций. Такой раствор был экспериментально подобран, он содержал 20,5% HCl и 11,36 CaCl_2 .^{*} Для насыщения по сульфату кальция солянокислого раствора, содержащего CaCl_2 , к анализируемой навеске карбоната добавляли 0,1—0,2 г гипса.

В новых условиях, т. е. в растворе только соляной кислоты (25% HCl), и в растворе, содержащем CaCl_2 (11,3% CaCl_2 ; 20,5% HCl) с добавлением в том и в другом случае к навескам карбонатов по 0,1—0,2 г тонко растертого гипса, были определены (как среднее из 10—15 опытов) количества прореагировавших доломита, магнезита и кальцита с разной величиной кристаллов за 5, 10, 30 и 40 мин. от начала опыта, а также при нагревании.

В результате изучения скорости растворения доломита, кальцита и магнезита на холоде и при нагревании в различных водносолевых средах, содержащих соляную кислоту, было установлено следующее.

1. Карбонатные минералы с одинаковым размером кристаллов из разных месторождений имеют различную скорость растворения в соляной кислоте. Для карбонатов из соляных месторождений это различие невелико и проявляется заметно лишь в начальный период растворения. Карбонаты, не связанные с соляными месторождениями (саткинские), имеют другую скорость растворения. По-видимому, прочность кристаллической решетки минерала зависит от условий его образования.

2. При нагревании до кипения в течение 5—10 мин. любые карбонаты в водносолевых системах, содержащих соляную кислоту, полностью разлагаются.

Объем выделившегося углекислого газа измеряют через 30 мин. от начала опыта, после охлаждения газа до комнатной температуры.

3. На холоде в растворе соляной кислоты (25% HCl) полностью разлагаются за 30 мин. кальцит, пелитоморфный, микро- и мелкозернистый доломит и пелитоморфный магнезит. Лишь микро- и мелкокристаллический магнезит в этих условиях практически не разлагается.

4. В солянокислом растворе (25% HCl) в присутствии сульфата кальция на холоде скорость разложения пелитоморфного магнезита, пелитоморфного доломита, микро- и мелкозернистого доломита различна. За 30 мин. полностью разлагаются только пелитоморфный и микрозернистый доломит.

5. В другом солянокислом растворе (20,5% HCl), содержащем хлористый кальций, в присутствии сульфата кальция на холоде разные

^{*} Раствор приготавливали из 250 мл концентрированной соляной кислоты, 100 мл насыщенного раствора CaCl_2 (42,7%) и 100 мл воды.

формы доломита и пелитоморфный магнезит разлагаются с иной скоростью, чем в предыдущих условиях. Весь доломит полностью разлагается за 40 мин. За это время вступает в реакцию только 40,5% пелитоморфного магнезита.

В табл. 2 представлены результаты определения количеств прореагировавших карбонатов (в вес.%) за 5, 10, 30 и 40 мин. на холоде и при нагревании в трех различных водносолевых средах, содержащих соляную кислоту. Для количественного определения содержания доломита

Таблица 2

Количество прореагировавших карбонатов в различных условиях

| Условия разложения карбоната | Наименование и количество прореагировавшего карбоната вес.% | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|------------------------|-------------------|-----------------|--|-------------------|-------------------|------------------------|--|
| | на холоде | | | | | | | при нагревании | |
| | раствор 25% HCl | раствор 25% HCl + гипс | | | раствор 20,5% HCl 11,3% CaCl ₂ + гипс | | | раствор 25% HCl + гипс | раствор 25% HCl 11,3% CaCl ₂ + гипс |
| Время реакции, мин. | 30 | 5 | 10 | 30 | 5 | 10 | 40 | 30 | 30 |
| Измеренный объем CO ₂ , мл | V ₃₀ | V' ₅ | V'' ₁₀ | V ₃₀ | V'' ₅ | V'' ₁₀ | V'' ₄₀ | V _н | V _н |
| Доломит пелитоморфный | 100 | 90,0 | 100 | 100 | 95,5 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Доломит микрозернистый | 100 | 53,0 | 75,0 | 100 | 60,5 | 87,0 | 100 | 100 | 100 |
| Доломит мелкозернистый | 100 | 36,0 | 50,5 | 82,5 | 47,0 | 63,0 | 100 | 100 | 100 |
| Магнезит пелитоморфный | 100 | 4,0 | 5,0 | 12,6 | 30,0 | 37,0 | 40,5 | 100 | 100 |
| Магнезит микро- и мелкозернистый | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 |
| Гальцит мелкозернистый | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

и магнезита в анализируемой породе газоволюмометрическим методом достаточно иметь две равные навески этой породы и разлагать их на холоде в разных условиях и при нагревании. Разложение одной навески в соляной кислоте (25,0% HCl), а другой в таких же условиях, но с добавлением гипса условимся называть первым способом. Разложение одной навески в соляной кислоте (25% HCl), а другой в солянокислом растворе, содержащем 20,5% HCl и 11,3 CaCl₂, условимся называть вторым способом, а разложение равных навесок с гипсом в двух солянокислых растворах вышеуказанной концентрации — третьим способом. Объемы углекислого газа (их 5), измеренные через указанные промежутки времени, дадут необходимые данные, по которым можно рассчитать содержание доломита и магнезита в пробе.

Измеренные и приведенные к нормальным условиям объемы CO₂ обозначим следующим образом: при разложении карбонатов соляной кислотой (25,0% HCl) — V_i, при разложении кислотой той же концентрации, но с добавлением в раствор гипса — V'_i, а при использовании солянокислого раствора, содержащего CaCl₂, и с твердым гипсом — V''_i (i — индекс времени в минутах).

Разложение проб карбонатов можно производить 3 способами, а для разложения проб сложных гипсово-карбонатных пород применим лишь третий из перечисленных.

1. Навеску пробы породы разлагают в 5 мл соляной кислоты (25,0% HCl) и измеряют объем выделившегося углекислого газа через 5, 10 и 30 мин. (V_5 , V_{10} и V_{30}), точно такую же по весу пробу породы, прибавив к ней 0,1—0,2 г гипса, разлагают в 5 мл соляной кислоты (25,0% HCl) и измеряют объем V'_{30} CO_2 через 30 мин.

2. Навеску пробы породы разлагают в 5 мл соляной кислоты (25,0% HCl), измеряя объем CO_2 через 5, 10 и 30 мин. (V_5 , V'_{10} , V'_{30}); прибавив к точно такой же навеске пробы породы 0,1—0,2 г гипса, ее разлагают в 5 мл солянокислого раствора, содержащего 20,5% HCl и 11,3% CaCl_2 , и измеряют объем углекислого газа V''_{40} через 40 мин.

3. Прибавив к двум равным навескам проб анализируемой породы по 0,1—0,2 г гипса, одну навеску разлагают в 5 мл соляной кислоты (25,0% HCl) и измеряют объем CO_2 через 5, 10 и 30 мин. (V_5 , V'_{10} , V'_{30}), другую разлагают в 5 мл солянокислого раствора, содержащего хлористый кальций, и измеряют объем CO_2 через 40 мин. (V''_{40}).

Разложив любым из трех способов карбонаты на холоде, необходимо затем одну из двух навесок нагреть до кипения. За 5—10 мин взаимодействие оставшихся карбонатов с соляной кислотой заканчивается. После охлаждения газа производят измерение его объема (V_n).

Следует отметить, что часто встречаемые в карбонатных породах два минерала (доломит и кальцит) не могут быть определены количественно только одним из описанных методов, так как ошибка определения величин объемов за 5 и 10 мин. велика (см. табл. 2). За такой небольшой промежуток времени полностью разлагаются кальцит и часть доломита. При первом измерении объема CO_2 он быстро увеличивается за счет развивающегося разложения доломита. Хотя измеренные через 5 и 10 мин. объемы CO_2 не учитываются при расчете количественного содержания доломита и магнезита, однако они дают некоторое представление о фазовом карбонатном составе породы.

Если $V_5 = V_{10} = 0$, то либо в породе отсутствуют карбонаты, либо имеется микро- и мелкозернистый магнезит. Порода может быть магнезитовая или некарбонатная вообще. В этом случае следует нагреть пробу до кипения и весь выделенный объем углекислого газа V_n считать на магнезит.

Количество магнезита (в граммах) получается, если объем CO_2 в миллилитрах (V_n) умножить на коэффициент 0,00399 г/моль.

Если $V_5 = V_{10} = V_{30} = a$, то порода кальцитовая. Кальцит совместно с магнезитом обычно не встречается, поэтому весь выделенный объем CO_2 через 30 мин. от начала опыта (V_{30}) следует пересчитать на кальцит, умножая объем CO_2 , выраженный в миллилитрах на коэффициент, равный 0,00447 г/моль, получим весовое содержание кальцита в навеске породы.

Если $V_5 \neq V_{10} \neq V_{30}$, то порода содержит либо один карбонатный минерал — магнезит пелитоморфный, либо два, один из них доломит. Чтобы и дальше расшифровать качественный состав карбонатной породы, определив, в сочетании с каким другим карбонатом находится доломит, надо использовать объемы CO_2 , полученные в других условиях разложения смеси карбонатов.

Если $V_{30} = V'_{30} = V''_{40} = V_n$, то порода доломито-кальцитовая. Порознь количество каждого из минералов этим методом определено быть не может.

Если $V''_{40} > V'_{30}$, а $V_{30} = V_n$, значит в породе присутствуют доломит и пелитоморфный магнезит.

В случае, если в доломито-магнезитовой породе присутствуют микро- и мелкозернистые формы магнезита, то выделенный при нагревании объем углекислого газа не будет равен объему CO_2 , выделенному за 30 мин. при разложении на холоде, т. е. $V_{30} \neq V_n$. Для такой доломито-магнезитовой породы справедливым будет следующее неравенство измененных объемов CO_2 :

$$V_n > V_{30} > V'_{40} > V'_{30}.$$

Результаты качественного определения карбонатов в породах по выделенным объемам CO_2 за отдельные промежутки времени сведены в табл. 3.

Таблица 3

Соотношение величин выделенных объемов CO_2 от наличия карбонатных минералов в породе

| Объем CO_2 , измеренный через определенное время при разложении карбонатов в разных условиях | Карбонаты, присутствующие в пробе породы |
|---|--|
| $V_3 = V_{10} = V_n = 0$ | Карбонатов нет |
| $V_5 = V_{10} = 0; V_n = a$ | Магнезит |
| $V_5 = V_{10} = V_{30} = a$ | Кальцит |
| $V_5 \neq V_{10} \neq V_{30} = V'_{30} = V'_{40} = V_n$ | Доломит + кальцит |
| $V_5 \neq V_{10} \neq V_{30} = V_n; V'_{40} > V'_{30}$ | Доломит + магнезит (пелитоморфный) |
| $V_5 \neq V_{10} \neq V_{30} \neq V_n$ | Доломит + магнезит |
| $V_n > V_{30} > V'_{40} > V'_{30}$ | |

Количество карбонатов в породах, содержащих один карбонат — магнезит или кальцит, — устанавливается газоволюмометрическим методом довольно быстро.

При наличии доломита и магнезита в породе для их количественного определения порознь требуется проводить разложение пробы дважды: на холоде в двух разных условиях с обязательным измерением объема выделенного CO_2 через 30 и 40 мин. от начала опыта и при нагревании. При каждом способе разложения получается три значения объема газа, каждый из которых находится в определенной зависимости от содержания отдельных карбонатов в смеси. Составив три уравнения с тремя неизвестными для каждого способа разложения пробы породы, получим систему уравнений:

для первого способа разложения

$$\begin{cases} V_{30} = D \cdot K_D + M_n \cdot K_m \\ V'_{30} = D \cdot K_D + 0,13 \cdot M_n \cdot K_m \\ V_n = D \cdot K_D + (M_n + M_m) \cdot K_m \end{cases}$$

для второго способа разложения

$$\begin{cases} V_{30} = D \cdot K_D + M_{\text{п}} \cdot K_{\text{м}} \\ V''_{40} = D \cdot K_D + 0,40 M_{\text{п}} \cdot K_{\text{м}} \\ V_{\text{н}} = D \cdot K_D + (M_{\text{п}} + M_{\text{м}}) \cdot K_{\text{м}}; \end{cases}$$

для третьего способа разложения

$$\begin{cases} V'_{30} = D \cdot K_D + 0,13 M_{\text{п}} \cdot K_{\text{м}} \\ V''_{40} = D \cdot K_D + 0,40 M_{\text{п}} \cdot K_{\text{м}} \\ V_{\text{н}} = D \cdot K_D + (M_{\text{п}} + M_{\text{м}}) \cdot K_{\text{м}}, \end{cases}$$

где D — весовое содержание доломита в пробе; $M_{\text{п}}$ — весовое содержание пелитоморфного магнезита в пробе; $M_{\text{м}}$ — весовое содержание микро- и мелкозернистого магнезита в пробе; K_D и $K_{\text{м}}$ — коэффициенты пересчета весового количества CO_2 на объемное соответственно для доломита и магнезита, которые для наших условий с учетом растворения части CO_2 в жидкой среде, равны $K_D = 229,18$ мл/г; $K_{\text{м}} = 250,62$ мл/г.

В табл. 4 приведены соотношения, полученные решением систем этих уравнений и используемые нами для расчета содержаний доломита и магнезита в смесях.

Таблица 4

Соотношения для расчета доломита и магнезита при их совместном нахождении по данным газовольюмометрического метода

| 1-й способ разложения | 2-й способ разложения | 3-й способ разложения |
|---|---|---|
| $M_{\text{п}} = \frac{V_{30} - V'_{30}}{218,04}$ | $\frac{V_{30} - V''_{40}}{150,37}$ | $\frac{V''_{40} - V'_{30}}{67,67}$ |
| $D = \frac{V_{30} - 250,62 M_{\text{п}}}{229,18}$ | | $\frac{V''_{40} - 100,25 M_{\text{п}}}{229,18}$ |
| | $M_{\text{м}} = \frac{V_{\text{н}} - 229,18 D - 250,62 M_{\text{п}}}{250,62}$ | |

Метод отдельного определения содержания доломита и магнезита при их совместном нахождении газовольюмометрическим методом был проверен на искусственно составленных смесях.

Результаты определения сведены в табл. 5.

Результаты определения доломита и магнезита в смеси газовойолуометрическим методом

| Навеска смеси карбонатов, г | Количество карбонатов в смеси, г | | | | Определено количество карбонатов, г | | | | Относительная ошибка, % | |
|-----------------------------|----------------------------------|--------|------------|--------|-------------------------------------|--------|------------|--------|-------------------------|------|
| | M_{II} | M_M | ΣM | D | M_{II} | M_M | ΣM | D | M | D |
| 0,4836 | 0,0818 | 0,1453 | 0,2271 | 0,0385 | 0,0489 | 0,1760 | 0,2249 | 0,0453 | 1,0 | 16,0 |
| 0,5208 | 0,1165 | 0,1373 | 0,2538 | 0,0440 | 0,1142 | 0,1451 | 0,2593 | 0,0456 | 2,2 | 3,5 |
| 0,5902 | 0,0425 | 0,1945 | 0,2370 | 0,0708 | 0,0551 | 0,1846 | 0,2397 | 0,0733 | 1,0 | 3,3 |
| 0,4753 | 0,0670 | 0,1413 | 0,2083 | 0,0672 | 0,0786 | 0,1357 | 0,2143 | 0,0658 | 3,0 | 2,1 |
| 0,4831 | 0,1328 | 0,1131 | 0,2459 | 0,0603 | 0,1229 | 0,1269 | 0,2498 | 0,0616 | 0,4 | 2,1 |
| 0,4330 | 0,1309 | 0,1112 | 0,2421 | 0,0621 | 0,1184 | 0,1309 | 0,2493 | 0,0622 | 4,1 | 0,7 |
| 0,3736 | 0,1080 | 0,0875 | 0,1955 | 0,0598 | 0,1050 | 0,0901 | 0,1951 | 0,0627 | 0,2 | 5,0 |
| 0,3562 | 0,0577 | 0,0996 | 0,1573 | 0,0644 | 0,0547 | 0,0949 | 0,1496 | 0,0715 | 4,8 | 10,5 |
| 0,4064 | 0,1038 | 0,0622 | 0,1660 | 0,1400 | 0,1126 | 0,0671 | 0,1797 | 0,1312 | 8,3 | 6,2 |
| 0,4434 | 0,0507 | 0,0903 | 0,1410 | 0,1578 | 0,0677 | 0,0750 | 0,1427 | 0,1634 | 1,5 | 2,3 |
| 0,2427 | 0,0732 | 0,0330 | 0,1062 | 0,0825 | 0,0721 | 0,0392 | 0,1113 | 0,0850 | 4,5 | 3,0 |

Выводы

Разработан фазовый газоволюмометрический метод анализа карбонатных и карбонатсодержащих пород, основанный на различной скорости разложения отдельных минералов соляной кислотой. Метод позволяет качественно и количественно определить наличие и фазовые соотношения таких карбонатных минералов, как магнезит, кальцит, доломит, а также смесей доломита с кальцитом и магнезитом (в том числе пелитоморфным). Метод отработан на искусственных смесях минералов и проверен на природных.