

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 газоволюмометрическим 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 газоволюмометрическим 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. Измеренный объем CO ₂ , мл	30 V ₃₀	5 V' ₅	10 V'' ₁₀	30 V ₃₀	5 V'' ₅	10 V'' ₁₀	40 V'' ₄₀	30 V _н	30 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 газоволюмометрического 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 газоволюмометрическим методом был проверен на искусственно составленных смесях.

Результаты определения сведены в табл. 5.

Результаты определения доломита и магнезита в смеси газовольюметрическим 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.