Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т. 106

УДК 622.245

ГАЗООБЪЕМНЫЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНОСТИ АРГИЛЛИТОВ

И.В.ГОДУН, А.Н.ХОЛОДОК

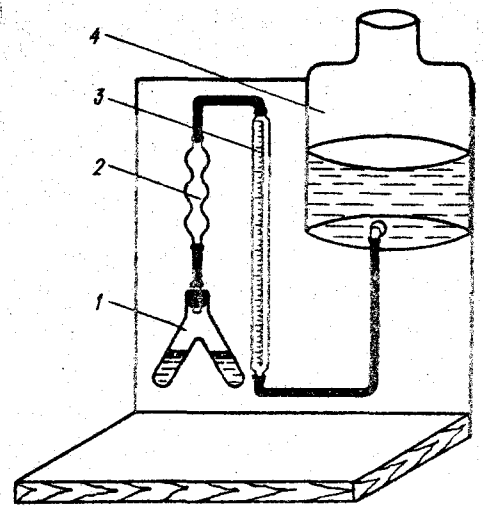


Рис.1. Прибор для проведения экспресс-анализа карбонатности аргиллитов
1 – двухрожковая реакционная пробирка; 2 – фигурная пробирка, заполненная раствором медного купороса, подкисленного серной кислотой; 3 – измерительная бюретка; 4 – уравнительная склянка с 20-процентным раствором NaCl

Известно, что содержание карбонатных пород в аргиллитах влияет на их устойчивость и поэтому может использоваться в качестве прогнозирующего параметра при бурении неустойчивых, склонных к обрушениям зон аргиллитов [I]. Имеющиеся химико-аналитические методы определения карбонатов [I] сложны и малопроизводительны. Предлагаемый экспресс-метод анализа аргиллитов прост в эксплуатации и высокопроизводителен.

Сущность метода состоит в разложении соляной кислотой входящих в состав пробы карбонатов и последующем измерении объема выделившегося углекислого газа. Карбонатность породы определяется пересчетом объема CO_2 на его процентное содержание.

В литературе описаны приборы, которые основаны на принципе выделения углекислого газа при обработке породы соляной кислотой [2, 3].

Прибор для проведения экспресс-анализа собирается на вертикальной плоскости и состоит из реакционного сосуда, представляющего собой двухрожковую стеклянную пробирку, соединенную с бюреткой объемом 50 $см^3$, и уравнительной склянки[x], заполненной 20-процентным раствором хлорида натрия (для уменьшения поглощения углекислого газа водой). Между стеклянной двухрожковой пробиркой и измерительной бюреткой расположена фигурная пробирка (рис.I).

В сухую двухрожковую пробирку помещают измельченную до пудры навеску породы массой I г и 5–7 мл соляной кислоты разбавлением I : I, после чего закрывают реакционную пробирку резиновой пробкой со стеклянным отводом.

[x] Уравнительная склянка должна быть возможно большего диаметра, например 3–5-литровая бутыль с верхним и нижним входом.

Отвод соединяется резиновой трубкой с фигурной пробиркой, а затем последовательно с измерительной бюреткой, которая сообщается с уравнительной склянкой. Жидкость в бюретке устанавливается на нулевое деление. Герметичность соединения стеклянных частей прибора должна быть гарантирована.

При соединении содержимого двух рожков соляная кислота вступает в реакцию с содержащимися в породе карбонатами, выделяется углекислый газ по реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow;$$

$$FeCO_3 + 2HCl = FeCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

и т.д. Образующийся газ вытесняет раствор из бюретки, вследствие чего уровень в ней снижается.

В исследуемых породах карбонаты могут присутствовать как в виде легкоразлагаемых кальцитов, так и в виде доломитов, время разложения которых соляной кислотой (I : I) укладывается в интервал от 5-10 мин до нескольких часов. Чтобы сократить время анализа, взаимодействие породы с раствором производится при нагревании, которое способствует полному разложению карбонатных пород, включая и доломиты, за 2-3 мин [3].

Двухрожковую пробирку осторожно и постепенно нагревают на спиртовке в течение 2-3 мин, стараясь не доводить содержимое пробирки до кипения. Уровень раствора в бюретке начинает резко снижаться, и нужно, чтобы углекислый газ не терялся через уравнительную склянку. Через 2-3 мин реакционную пробирку погружают в стакан с водой для охлаждения до температуры окружающей среды и измеряют объем выделившегося углекислого газа по делениям бюретки. Если порода сильно карбонатизирована и количество выделившегося CO_2 превышает 40 $см^3$, то навеску породы необходимо уменьшить до 0,2-0,5 г.

Кроме карбонатных пород в аргиллитах могут встречаться сульфиды меди, железа, при взаимодействиях которых с соляной кислотой образуется сероводород по реакции

$$CuS + 2HCl = CuCl_2 + H_2S\uparrow;$$

$$Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + S + 2H_2S\uparrow.$$

Присутствие сульфидов в анализируемых аргиллитах нежелательно, так как выделяющийся сероводород завышает истинное значение карбонатности. Поэтому для поглощения сероводорода на пути образующихся в пробирке газов помещена фигурная пробирка с насыщенным раствором медного купороса, подкисленным серной кислотой до pH = I÷2.

Для определения процентного содержания CO_2 в исходной пробе необходимо знать объем CO_2, выделившегося при полном разложении карбонатной части пробы, а также температуру воздуха и атмосферное давление, при которых выполнен анализ. Температура воздуха и атмосферное давление учитываются поправочным коэффициентом K (см. таблицу). Объем выделившегося при анализе CO_2 приводим к стандартным условиям (t = 20 °С, p =

Поправочный коэффициент K (вычислен по уравнению газового состояния $pV = nRT$)

t, °C	p, мм рт.ст.										
	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785	790
0	1,04	1,15	1,06	1,07	1,07	1,08	1,09	1,09	1,10	1,11	1,12
5	1,03	1,03	1,04	1,05	1,05	1,06	1,07	1,07	1,08	1,09	1,10
10	1,01	1,01	1,02	1,03	1,04	1,04	1,05	1,06	1,06	1,07	1,08
15	0,99	1,00	1,00	1,01	1,02	1,03	1,03	1,04	1,05	1,05	1,06
20	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	1,01	1,01	1,02	1,03	1,03	1,04
25	0,95	0,96	0,97	0,98	0,98	0,99	1,00	1,00	1,01	1,02	1,02
30	0,94	0,95	0,96	0,98	0,97	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	1,01

= 760 мм рт.ст.): $V_{CO_2}^{станд} = V_{CO_2}^{номин} K$, где $V_{CO_2}^{номин}$ – объем углекислого газа, выделившегося при полном разложении карбонатов, при номинальной температуре и атмосферном давлении, см^3.

Полученное значение $V_{CO_2}^{станд}$ откладывают по абсциссе калибровочного графика (рис.2) и восстанавливают перпендикуляр до пересечения его с зависимостью объема углекислого газа, выделившегося при разложении соляной кислотой известного количества кальцита (мрамора), идентифицированного с процентным содержанием CO_2 в 1 г породы: $C_{CO_2} = b V_{CO_2}$. Отсчет берут по ординате. Полученное значение является искомым и представляет собой процентное содержание CO_2 в исследуемой пробе. В том случае, если навеску породы уменьшили до 0,2–0,5 г, полученное значение карбонатности увеличивают в 2–5 раз.

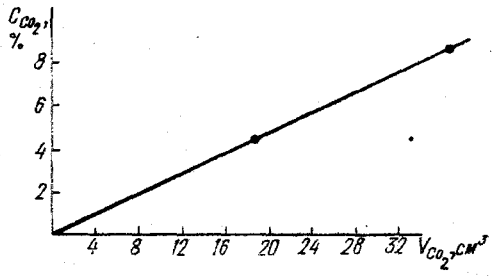


Рис.2. Калибровочный график зависимости выделенного объема CO_2 от количества мрамора при взаимодействии его с соляной кислотой (для навески исследуемой породы 1 г, p = 760 мм рт.ст. и t = 20 °С)

Коэффициент b представляет собой тангенс угла наклона калибровочной прямой к оси абсцисс и учитывает геометрию прибора, а также удельный вес раствора, залитого в бюретку и уравнительную склянку.

Если необходимо от процентного содержания CO_2 перейти к процентному содержанию карбонатов в породе (условно отождествляя их с кальцитом), необходимо значение CO_2, выраженное в процентах, умножить на коэффициент 2,27.

Калибровку прибора проводят всякий раз, когда производят замену раствора в бюретке и уравнительной склянке. Такая необходимость может возникнуть в результате длительной эксплуатации системы, вследствие загрязнения раствора твердыми частицами породы.

Для этого берем 10 навесок по 0,1 г чистого мрамора с известной карбонатностью (содержание CO_2 составляет 43,7 %) и 10 навесок мрамора по 0,2 г. Далее проводят определение на приборе в последовательности, описанной выше.

Полученные 10 значений объема выделенного CO_2 для навесок массой 0,1 г усредняем ($a_1 = \sum_{i=1}^{10} V_{CO_2}/10$), предварительно приведя эти значения к стандартным условиям ($p = 760$ мм рт.ст., $t = 20\ ^0C$). Те же вычисления проведем и для навесок по 0,2 г. Среднее арифметическое значение выделенных стандартных объемов CO_2 навесками кальцита по 0,2 г обозначим a_2. Таким образом $a_1 \simeq 18,4$ см^3, $a_2 \simeq 36,8$ см^3.

Определяя границы доверительного интервала этих двух серий экспериментов [4], запишем $a_1 = 18,4 \pm 0,426$; $a_2 = 36,8 \pm 0,512$.

При отсутствии калибровочного графика, зная объем выделившегося CO_2 из анализируемой пробы a_x, для определения процентного содержания CO_2 в пробе (1 г) можно пользоваться формулой $4,37 a_x/18,4 = 0,2375\, a_x$.

Для проверки предложенного метода определения карбонатности сравним результаты анализа проб аргиллитов аналитическим методом обратного титрования [1] и газообъемным экспресс-методом, описанным выше. Из каждой пробы аргиллита проводили три определения газообъемным методом. Результаты анализов усредняли и сравнивали с результатами определения карбонатности проб аргиллитов аналитическим методом обратного титрования:

Метод	Карбонатность породы, %		Ошибка определения, %
Аналитический	1,59	24,94	9,4
Газообъемный	1,74	25,0	0,24

Таким образом, для больших содержаний CO_2 в пробах относительная ошибка определения достаточно мала, но при малой карбонатности проб ошибка определения экспресс-методом резко увеличивается. Поэтому пробы аргиллитов с низким содержанием CO_2 рекомендуется увеличивать до 2–3 г, но при этом уменьшить в 2–3 раза величину карбонатности, определенную по калибровочному графику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Береснева Д.И., Чашинов Ю.М., Кузьменко Л.А. О корреляции устойчивости стенок скважин с карбонатностью глинистых пород. – Зап. ЛГИ, 1982, т. 93.

2. Резников А.А., Муликовская Е.П. Полевое экспрессное определение карбонатности горных пород. – В кн.: Материалы по литологии, вып. 1. Л., изд. ВСЕГЕИ, 1956.

3. Майоров Н.Ф. Газообъемный метод анализа карбонатных пород. – Зап. ЛГИ, 1962, т. 43, вып. 2.

4. Кассандров Д.И., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М., Наука, 1970.