Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLIII, вып. 2, 1962 г.

ГАЗООБЪЕМНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Н. Ф. Майоров

С карбонатными породами связано большое количество месторождений руд различных металлов и многих неметаллических полезных ископаемых. По данным И. И. Князева, более половины мировой продукции цинка и свинца приходится на месторождения, залегающие в известняках и доломитах [4]. Полиметаллические месторождения типа замещения в известняках и скарнового типа имеют значительное распространение в Забайкалье, Средней Азии и других рудных районах. По данным В. С. Кормилицына, около 90% полиметаллических месторождений одного из районов Восточного Забайкалья, в том числе все более крупные объекты, приурочены к доломитам; около 8% месторождений находится в известняках [5]. С карбонатными породами связаны многие месторождения железа, марганца, меди, серебра, золота, ртути и других металлов. Во многих рудных районах Союза свинцово-цинковое и другое гидротермальное оруденение, как отмечает Ф. И. Вольфсон [2], локализуется в пределах структурных ярусов, обогащенных карбонатными толщами, наряду с полным отсутствием такого оруденения в более глубоко залегающих структурных ярусах, сложенных различными сланцами, кварцитами, эффузивами и другими породами, обогащенными алюмосиликатными составляющими. Эпигенетическое оруденение, формирующееся среди карбонатных пород, чаще наблюдается среди горизонтов доломитов, чем известняков [9]. В связи с этим выделение доломитов приобретает существенное значение при геологической съемке и поисках.

Между тем, как отмечает С. С. Виноградов, при полевом изучении карбонатных пород большие трудности обычно представляет разделение известняков и доломитов [1]. Рекомендуемые им приемы разделения, связанные с использованием 10%-ного раствора HCl, характеризуют лишь некоторые качественные особенности пород. В методическом руководстве по геологической съемке и поискам для разделения доломитов и известняков в полевых условиях наряду с использованием характерных свойств пород рекомендуются качественные реакции с 5%-ным раствором HCl и хлорным железом [7]. Геофизические методы в подавляющем большинстве случаев не решают задачи о раздельном картировании этих пород.

Таким образом, существующие полевые приемы изучения карбонатных пород не обеспечивают надлежащего подхода к изучению явлений

доломитизации с количественной стороны. Химические же анализы на определение CO_2, CaO, MgO, относительно сложные и малопроизводительные, выполняются обычно химическими лабораториями в ограниченном масштабе и, как правило, не в полевой период, а во время камеральной обработки. В результате их ценность в значительной степени теряется, так как полученные данные не могут быть использованы своевременно — в процессе съемки. Полевая лаборатория А. А. Резникова и Е. П. Муликовской, предназначенная для определения карбонатов кальция и магния, является, несомненно, шагом вперед в отношении увеличения скорости анализов [8]. Однако и эта лаборатория все же малопроизводительна, а рекомендуемая аппаратура для определения CO_2 при этом недостаточно приспособлена для полевых условий.

Необходимо более тщательно изучать карбонатные породы, к которым приурочено так много минерального сырья. К околорудным изменениям этих пород в большинстве случаев подходят еще только с качественной стороны этих явлений, без надлежащих попыток найти их количественную оценку, что, естественно, не может дать надежных поисковых критериев. Многие вопросы о связи рудной минерализации с доломитизацией и раздоломичиванием известняков остаются малоизученными, хотя и представляют большой практический интерес. Важное значение приобретает изучение карбонатных пород, например, при прослеживании отдельных нефтеносных или газоносных пластов, выявлении зон, благоприятных для нахождения флагопитовых слюд, обнаружении и прослеживании разломов в связи с поисками оруденения и т. д.

Предлагаемый метод газообъемного анализа карбонатных пород в различных вариантах его применения должен стать одним из основных при проведении карбонатной съемки. Он может оказать существенную помощь геологам и геофизикам при изучении карбонатных пород: картировании известняков и доломитов; предварительной оценке известняков как сырья для тех или иных отраслей промышленности; расчленении неизмененных известняков от мраморизованных; выявлении среди карбонатных пород участков окварцевания или выходов других пород, не содержащих карбонатного цемента; прослеживании отдельных характерных пластов карбонатных пород, к которым иногда тяготеет рудная минерализация, нефть, газ; разделении первичных доломитов от вторичных; обнаружении и прослеживании зон разломов среди карбонатных и некарбонатных пород, выявлении трещиноватости в известняках и доломитах и т. д.

Сущность газообъемного анализа карбонатных пород состоит в разложении входящих в состав пробы карбонатов реактивной жидкостью и в последующем измерении объема выделившейся углекислоты.

1. **Аппаратура.** Применяемый для газообъемного анализа карбонатометр-2 (рис. 1) несколько отличается от ранее описанного образца [6]. На деревянном штативе смонтированы все рабочие части прибора. В дно стеклянной колбы объемом 50—70 *см*^{3} впаян стаканчик-пробирка на 8 *см*^{3}. Колба вставляется в жестяную розетку. Резиновой трубкой колба соединена с трехходовым краном. Второй отвод крана соединен с измерительной бюреткой на 50 *см*^{3}. Резиновым шлангом (диаметром 5—7 *мм*) бюретка сообщается с уравнительной склянкой, наполненной 1N раствором H_2SO_4 (или концентрированным раствором поваренной соли) для уменьшения поглощения углекислоты. Последний отвод трехходового крана при помощи стеклянных трубок и резиновых переходников соединяется с фигурной пробиркой объемом 10—12 *см*^{3}. Несколько выше прикреплен держатель, закрепляющий про-

бирку в требуемом положении по высоте, а ниже установлен подстаканник с химическим стаканом на 400 $см^3$. С целью ускорения и обеспечения равномерного разложения карбонатов проб колба приводится в колебательное движение моторчиком (мощностью 50 $вт$), расположенным на задней стороне штатива. Через шкив, соединительный ры-

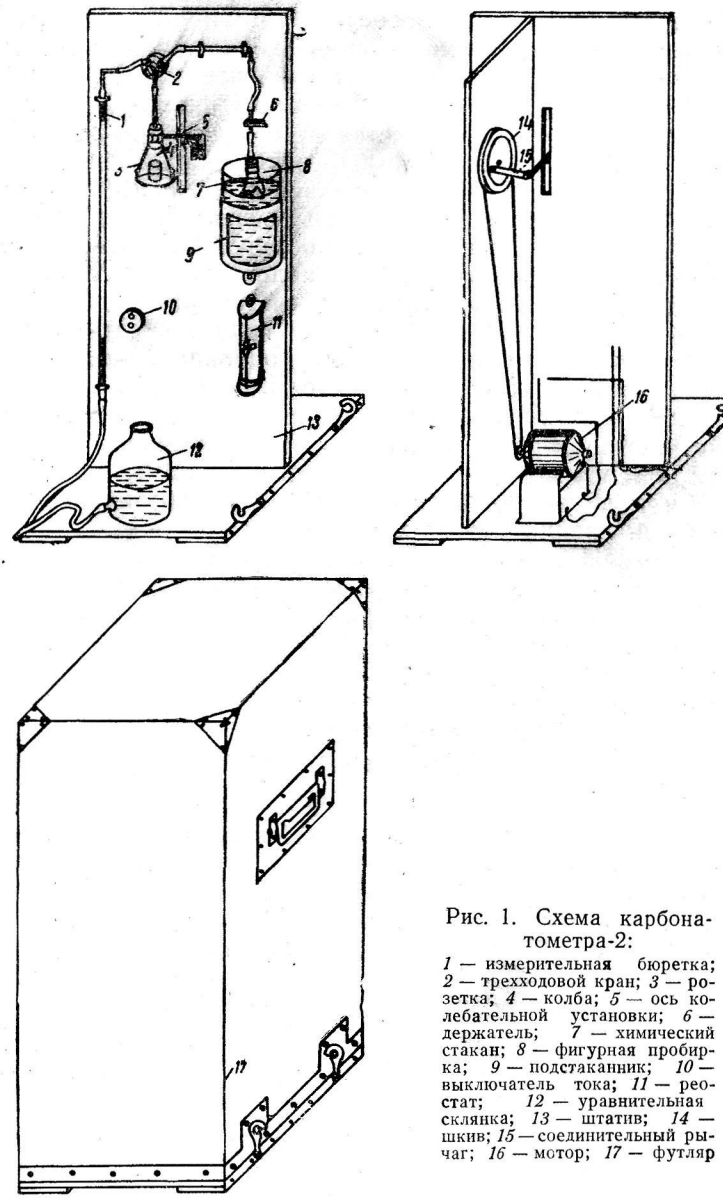


Рис. 1. Схема карбонатометра-2:

1 — измерительная бюретка; *2* — трехходовой кран; *3* — розетка; *4* — колба; *5* — ось колебательной установки; *6* — держатель; *7* — химический стакан; *8* — фигурная пробирка; *9* — подстаканник; *10* — выключатель тока; *11* — реостат; *12* — уравнительная склянка; *13* — штатив; *14* — шкив; *15* — соединительный рычаг; *16* — мотор; *17* — футляр

чаг и ось этот моторчик приводит в колебательное движение розетку, в которую вставлена колба. Выключатель тока и реостат (регулирующий скорость качаний колбы) монтируют на передней части штатива. При необходимости между электросетью и моторчиком прибора включают трансформатор. При отсутствии тока колебание колбы осуществляется вручную. Транспортируется прибор в фанерном футляре, дном

которого служит основание штатива. Футляр к штативу присоединен двумя парами крючков (см. рис. 1).

При помощи карбонатометра-2 можно производить определение содержания в пробах CO_2, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, нерастворимого остатка в сумме с растворимыми примесями некарбонатного состава и определение скорости разложения кальцита и доломита.

2. **Упрощенная методика газообъемного анализа карбонатных пород и примеры ее применения.** Общая схема анализа остается такой же, что и изложенная ранее [6]. Здесь основное внимание уделено особенностям решения отдельных практических задач.

По упрощенной методике берется истертая до пудры проба весом 0,2 *г*[1] и высыпается на дно колбы (через воронку, изготовленную из кальки); в стаканчик-пробирку наливается 4 *мл* 10%-ного раствора HCl; колба закрывается пробкой; кран вынимается из втулки для соединения измерительной бюретки с атмосферой и подъемом уравнительной склянки жидкость в бюретке устанавливается на нулевом делении; затем кран вставляется во втулку с расчетом на соединение колба — бюретка. После проверки системы на герметичность[2] соляная кислота из стаканчика выливается в колбу, одновременно включаются секундомер и моторчик. Колба приводится в колебательное движение со скоростью 200—250 *кол/мин*. Выделяющаяся в ходе анализа углекислота вытесняет затворную жидкость из бюретки. По разности уровней измеряется объем углекислоты с точностью до 0,1 $см^3$. Объем CO_2 за 0,5; 1; 2; 3 и т. д. *мин* анализа соответственно обозначают через $V_{0,5}$; V_1; V_2; V_3 и т. д. и записывают в журнал.

Выделившийся CO_2 в ходе анализа измеряется в кубических сантиметрах и относится к принятой навеске. В некоторых случаях (когда разложение карбонатов заканчивается за 1—3 *мин*) результаты можно выразить в процентном содержании CO_2 или, например, в пересчете на породу — $CaCO_3$.

Если проба состоит только из карбонатов кальция, то реакция с соляной кислотой протекает по уравнению

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Известняки, состоящие целиком из $CaCO_3$, в условиях анализа под действием 10%-ного раствора HCl разлагаются в основном за 1 *мин*. Обычно это время не превышает 2—3 *мин* (рис. 2). Как показали многочисленные эксперименты, при принятых условиях анализа карбонат кальция за 1 *мин* в среднем разлагается на 98—99%. Относительное приращение CO_2, выделившегося в ходе анализа за промежуток между третьей и первой минутами, в среднем составляет 1—2% и обычно не превышает 3%. Для карбонатных пород, нацело состоящих из $CaCO_3$, характерно

$$\frac{V_3 - V_1}{V_3} 100 \leqslant 3\%; \quad t_р \leqslant 3 \text{ мин},$$

где V_1 и V_3 — объемы CO_2, выделившегося соответственно за 1 и 3 *мин* анализа, $см^3/0{,}2$ *г* пробы;

$t_р$ — время полного разложения карбонатов.

Время анализа для таких пород может быть ограничено 1—3 *мин*.

Карбонатные породы, содержащие доломитное вещество или всецело состоящие из доломита, при отмеченных выше условиях анализа

[1] При малых содержаниях карбонатов в пробах навеску увеличивают до 0,5 *г*.

[2] При герметичности системы уровень жидкости в приподнятой уравнительной склянке должен совпадать с уровнем жидкости в бюретке, находящемся на нулевом делении.

разлагаются значительно медленнее: одни — за 5—10 *мин*; другие — за многие десятки минут; некоторые — за несколько часов (см. рис. 2). К этой группе пород относятся доломиты, известковистые доломиты, известковые доломиты, доломитовые известняки, доломитистые известняки и известняки, содержащие примеси доломитного вещества в пределах допустимого количества (до 5%) для этой категории пород. При принятых условиях анализа время для разложения рассматривае-

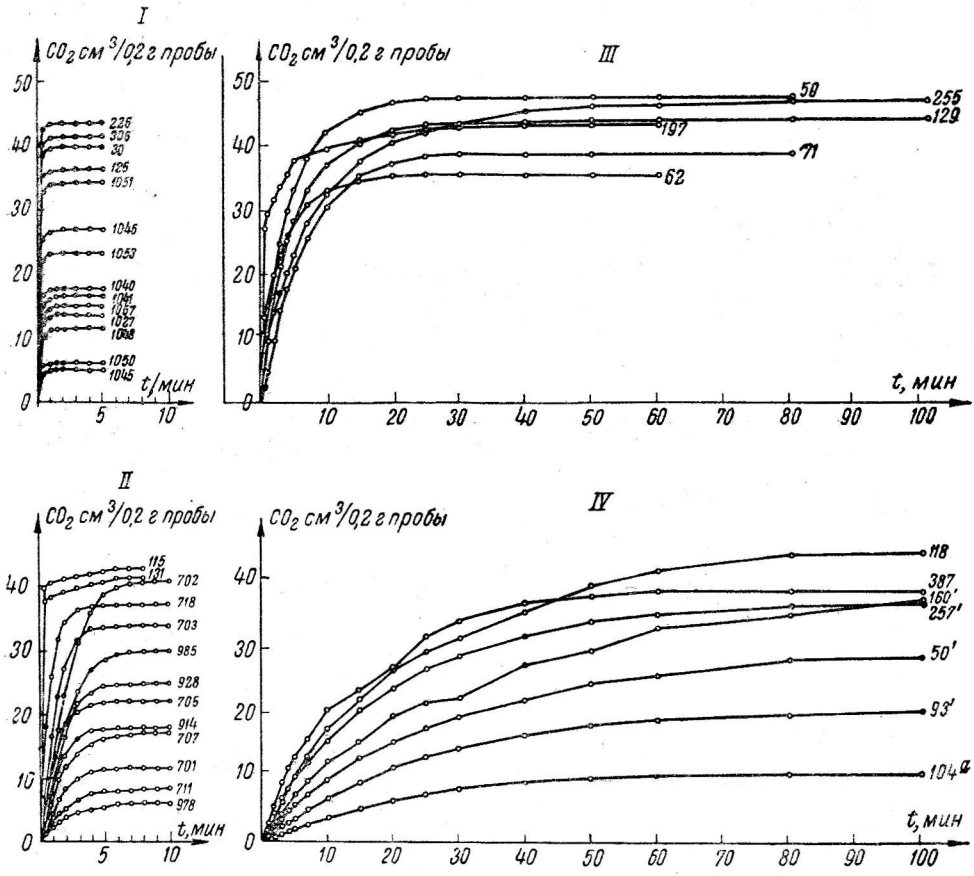


Рис. 2. Разложение карбонатных пород под действием 10%-ного раствора HCl:
I — известняки, не содержащие доломита; *II — IV* — карбонатные породы с содержанием доломита; *1040*, *701* — номера пробы

мых пород 10%-ным раствором HCl превышает 3 *мин*. Для этой группы пород характерно

$$\frac{V_3 - V_1}{V_3} 100 > 3\%; \quad t_р > 3 \text{ мин}.$$

По этому свойству их легко отличить от известняков, в которых карбонатная составляющая представлена только $CaCO_3$.

Как показали исследования, скорость разложения доломитного вещества под действием 10%-ного раствора HCl неодинакова даже у пород, близких по химическому составу. Эти особенности разложения послужили основой для введения нового параметра (см. далее) — скорости разложения доломитного вещества под влиянием реактивной жидкости.

По упрощенной методике газообъемного анализа могут решаться задачи, не требующие знания строго количественного состава изучаемых пород. К таким задачам, например, относятся: оконтуривание известняков, залегающих среди некарбонатных пород; выявление (качественное) зон доломитизации среди известняков; прослеживание разломов, выполненных карбонатным цементом среди пород некарбонатного состава; картирование разломов среди доломитизированных из-

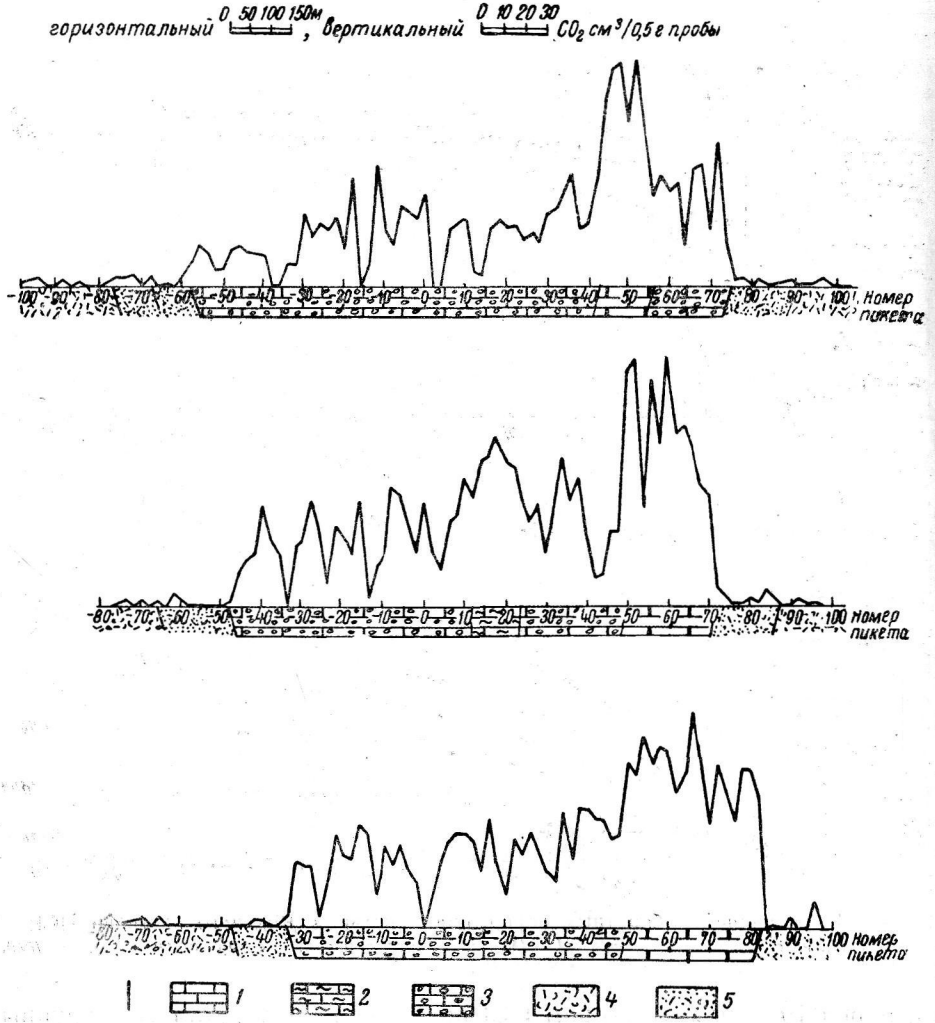


Рис. 3. Содержание CO_2 в элювии-делювии (район Аксоран-Акжальской известняковой гряды, Центральный Казахстан):

1 — мраморизованные известняки; *2* — мергелистые известняки; *3* — карбонатные конгломераты; *4* — туфы; *5* — туфопесчаники

вестняков; фиксирование отдельных пачек известняков, характеризующихся резко повышенной или пониженной карбонатностью, и т. д.

В соответствии с особенностями разложения карбонатных пород под действием 10%-ного раствора HCl для картирования, например, известняков продолжительность анализа по данной методике принимается не более 3 *мин*, чаще ограничивается 1 *мин*. Наблюдаемое при этом количество выделившегося CO_2, отнесенное к принятой навеске (0,2 или 0,5 *г*), за установленное время анализа представляют графически (рис. 3)

или при помощи карт с контурами распространения карбонатных пород. При методически правильном осуществлении отбора проб (этот вопрос здесь не рассматривается) указанная задача решается успешно. Помимо оконтуривания отмечаются и такие изменения известняков, которые часто трудно выявить и проследить другими методами.

В качестве примера ранее приводились результаты карбонатной съемки на одном полиметаллическом месторождении Центрального Казахстана [6]. Результаты съемки на другом участке того же района приведены на рис. 4. На фоне повышенного содержания CO_2, соответствующего площади распространения известняков, нередко наблюдаются места с резко повышенными или пониженными значениями CO_2 или полностью лишенные карбонатов за счет, например, внедрения интрузивных тел, окварцевания, выходов руд, залегания песчано-глинистых пластов и т. д. Подобные участки обычно просматриваются на местности и при необходимости дополняются такими методами исследования, как магниторазведка, электроразведка или горными выработками.

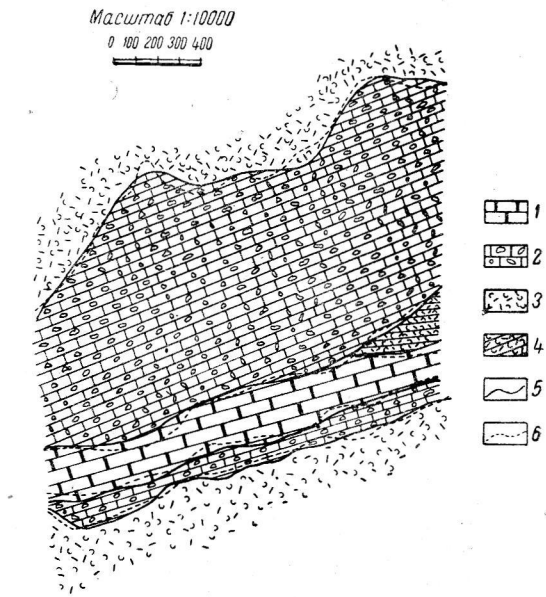


Рис. 4. Картирование карбонатных пород по данным газообъемного метода анализа элювиально-делювиальных образований (район Аксоран-Акжальской известняковой гряды, Центральный Казахстан):

1 — мраморизованные известняки; *2* — карбонатные конгломераты; *3* — туфы; *4* — туфосланцы; *5* и *6* — геологические границы по данным геологической и соответственно карбонатной съемки

На основе упрощенной методики анализа можно также выявлять и прослеживать доломитизированные известняки и доломиты, залегающие среди известняков, и картировать (качественно выделять) участки с относительно повышенной доломитностью. Продолжительность анализа в таких случаях возрастает до 5 *мин*, а иногда и больше. Чем меньше фоновые значения, тем меньше времени протекает анализ (но не менее 3—5 *мин*). Это время зависит также от скорости разложения доломитов.

При картировании зон с повышенной доломитностью фиксируются объемы CO_2 не только в конце принятого времени для анализа, но и за отдельные промежутки этого интервала. Так, например, при продолжительности анализа 5 *мин* выделяющиеся количества CO_2 отмечаются обычно за 1; 2; 3 и 5 *мин*. Результаты анализа за 5 *мин* в этом случае используются для оконтуривания пород, а данные за отдельные интервалы времени — для выделения участков или зон с повышенной доломитностью. При разложении известняков, не содержащих доломитного вещества, количество CO_2, выделившегося за время между 3—1, 5—1, 5—2 и т. д. *мин* анализа близко или равно нулю. Оно всегда, как показано выше, больше нуля при разложении доломитсодержащих карбонатных пород. У одновозрастных или близких по возрасту и геологиче-

ской истории формирования пород наблюдаемые количества CO_2 за отмеченные промежутки анализа в грубом приближении пропорциональны содержанию в породе доломита (рис. 5). Эти данные указывают на принципиальную возможность качественного выделения пород с повышенным содержанием доломита при помощи упрощенной методики газообъемного анализа.

Для карбонатных пород с относительно большой скоростью разложения доломита ($t_р \leqslant 10$ *мин*) продолжительность анализа для решения указанной задачи может быть ограничена 3 *мин*. Увеличение продолжительности анализа до 5 *мин* в таких случаях несколько улучшает результаты, но не вносит существенных изменений. При построении графиков в горизонтальном направлении наносят точки наблюдений, по

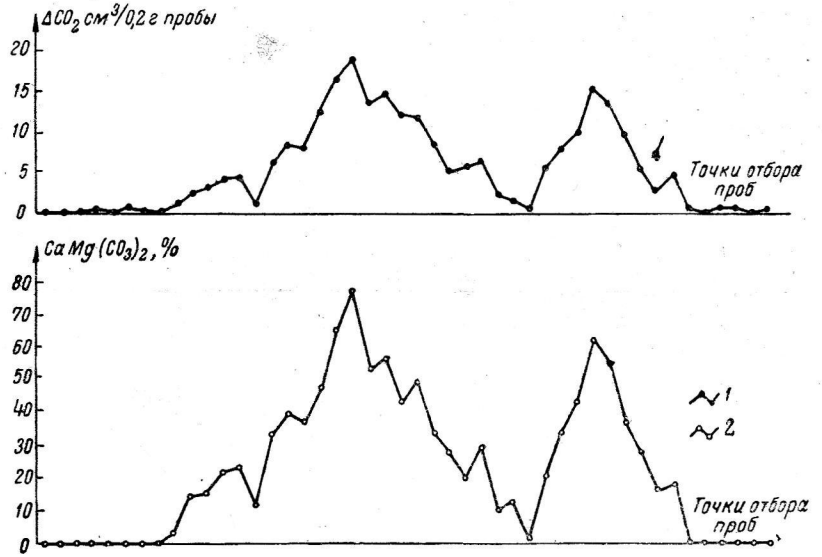


Рис. 5. Приращение CO_2 между третьей и первой минутами анализа (*1*) и содержание $CaMg(CO_3)_2$ в карбонатных породах (*2*)

вертикали — приращения объема CO_2 в кубических сантиметрах, отнесенные к принятой навеске (0,2 или 0,5 *г*) за выбранный интервал времени (см. рис. 5), или строят отдельно графики содержания по нижнему и верхнему пределам этого интервала [6].

При картировании доломитов, разлагающихся с меньшей скоростью (10 *мин* $< t_р \leqslant$ 60 *мин*), продолжительность анализа, необходимая для качественного выделения пород с повышенным или пониженным содержанием доломита, может быть принята в 3 или 5 *мин* (предпочтительно 5 *мин*). Фиксируется приращение CO_2 в интервале 3 и 1 или 5 и 1 *мин* анализа.

Для доломитов с резко пониженной скоростью разложения, у которых время для полного разложения превышает 1 *ч* ($t_р > 60$ *мин*), продолжительность анализа должна быть увеличена до 10 *мин* с фиксированием объема CO_2 за промежуток между 10 и 1 или 10 и 2 *мин*.

Таким образом, решение указанных задач на основе упрощенной методики газообъемного анализа носит в основном качественный характер. В практике же часто необходимо знать и количественную меру некоторым наблюдаемым величинам. Так, например, в полевых условиях при оценке карбонатных пород как промышленного сырья или при выяснении некоторых геологических вопросов имеет большое зна-

чение знание хотя бы приближенного количественного содержания в породах кальцита и доломита. Эта задача также может быть решена на основе газообъемного метода анализа.

3. Методика раздельного определения $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ в карбонатных породах газообъемным методом. Исходим из предположения, что в природных условиях карбонатные породы обычно представлены смесями кальцита с доломитом, а не с магнезитом [3]. Для определения кальцита и доломита газообъемным методом анализа предлагается методика, основанная на использовании различия скорости разложения их под действием реактивной жидкости, в качестве которой применяется 15%-ный раствор $FeCl_3$. С помощью хлорного железа достигается более отчетливое, чем с соляной кислотой, фиксирование момента конца разложения карбоната кальция и перехода к разложению оставшегося

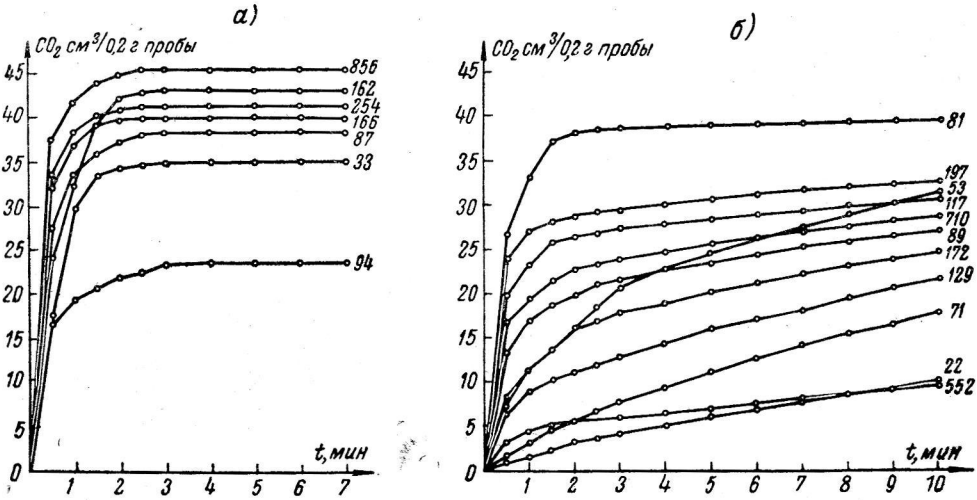


Рис. 6. Разложение под действием 15%-ного раствора $FeCl_3$:
а — известняков, не содержащих доломита; *б* — карбонатных пород, содержащих доломит; *33*, *129* — номера пробы

в пробе доломита, особенно для разновидностей, обладающих повышенной скоростью разложения. Хлорное железо обеспечивает более равномерный процесс разложения доломита, чем 10%-ный раствор HCl, так как при воздействии соляной кислоты на карбонаты в ходе анализа концентрация ее падает и, следовательно, скорость разложения карбонатов уменьшается. Хлорное же железо, будучи в растворимом состоянии, находится в виде следующего обратимого равновесия:

$$2FeCl_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 6HCl.$$

Как только в раствор вводятся карбонаты, например кальцит, соляная кислота вступает с ним во взаимодействие:

$$6HCl + 3CaCO_3 \rightarrow 3CaCl_2 + 3H_2O + 3CO_2.$$

Обратимое равновесие в этом случае нарушается, реакция идет со сдвигом вправо. Общее уравнение процесса принимает вид:

$$2FeCl_3 + 3H_2O + 3CaCO_3 = 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 + 3CO_2.$$

При достаточном резерве хлорного железа в растворе достигается постоянная pH среды на протяжении всего хода анализа, чем и обеспечивается равномерность процесса разложения карбонатов.

Характер разложения $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ существенно отличен как при действии на них 10%-ным раствором HCl, так и 15%-ным рас-

твором $FeCl_3$ (рис. 2 и 6). Это и является основой для раздельного определения $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ газообъемным методом. Подобные различия в разложении могут наблюдаться также между недоломитизированными известняками и карбонатами железа, марганца, свинца, цинка и т. д. Однако за исключением отдельных случаев, эти соединения составляют лишь небольшие примеси в карбонатных породах, поэтому не могут оказать существенного влияния на результаты определений $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$. Практически анализ выполняется следующим образом. Истертую до пудры пробу весом 0,2 *г* высыпают на дно колбы карбонатометра-2; в стаканчик-пробирку наливают 7 *мл* 15%-ного раствора $FeCl_3$ (33,3 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 100 *мл* воды). В дальнейшем подготовка прибора к анализу и сам ход анализа такие же, как и по упрощенной методике при работе с 10%-ным раствором HCl. Требуется лишь более тщательно следить за равномерным перемешиванием пробы. С началом анализа включается секундомер и отмечаются объемы CO_2, *см*^{3}/0,2 *г* пробы, выделившегося за 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 7 *мин* (соответственно $V_{0,5}$; V_1; $V_{1,5}$; V_2; $V_{2,5}$; V_3; V_4; V_5; V_6; V_7).

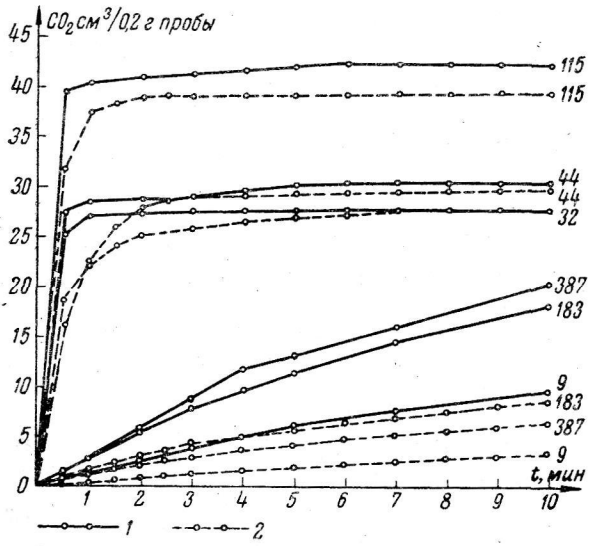


Рис. 7. Разложение карбонатных пород под действием:
1 — 10%-ного раствора HCl; *2* — 15%-ного раствора $FeCl_3$; *32*, *115* — номера пробы

Если карбонатные породы представлены известняками, не содержащими доломитного вещества, то их разложение под действием 15%-ного раствора $FeCl_3$ при рассмотренных условиях анализа происходит в течение 3—4 *мин* (рис. 6). Как показали многочисленные эксперименты, разложение кальцита при этом за 1 *мин* анализа происходит в среднем на 87%, 2 *мин* — 97%, 3 *мин* — 99,5% и 4 *мин* — 100%. Время полного разложения $CaCO_3$ (4 *мин*) используется в качестве основного интервала для количественного определения этого соединения, находящегося в обособленном состоянии или в смеси с доломитом.

Присутствие доломита в пробах ведет к увеличению необходимого времени для разложения. Как показывают сравнительные данные (рис. 7), 15%-ный раствор $FeCl_3$ является более слабой реактивной жидкостью при разложении карбонатов, чем 10%-ный раствор HCl. На основании проведенных экспериментов установлено, что некоторые разновидности доломита при действии 15%-ного раствора $FeCl_3$ за 10-минутный период анализа разлагаются до нескольких десятков процентов, другие — на несколько процентов и только отдельные разновидности (с весьма низким содержанием доломита — до первых процентов) разлагаются полностью.

При продолжительности анализа с хлорным железом до 7 *мин* в подавляющем большинстве случаев доломитное вещество за это время разложится лишь частично и не будет получено представления о пол-

ном содержании CO_2 в пробах, а следовательно, не будет и достаточных условий для определения содержания доломита. В связи с этим при изучении доломитсодержащих карбонатных пород определение CO_2 производится при помощи HCl. Для анализа берут навеску 0,2 *г* пробы и высыпают через воронку из кальки в отвод фигурной пробирки карбонатометра-2. В пробирку наливают 3 *мл* HCl (1 : 1) и закрывают пробкой. При помощи трехходового крана измерительная система прибора соединяется с пробиркой и приводится к нулю. После проверки прибора на герметичность пробу из отвода переводят в пробирку, которую затем погружают до верхнего уровня кислоты в химический стакан с подогретой до 70—90° водой. Одновременно с погружением пробирки в воду включают секундомер. В течение 2—3 *мин* происходит полное разложение карбонатных пород [1], включая и доломиты. Вслед за этим пробирку для охлаждения до температуры окружающей среды погружают на 30 *сек* до уровня пробки в химический стакан с водой комнатной температуры и измеряют объем выделившегося CO_2.

Для определения процентного содержания CO_2 в исходной пробе необходимо знать ее вес, объем CO_2, выделившегося при полном разложении карбонатной части, удельный вес CO_2 при нормальных условиях, а также температуру воздуха и атмосферное давление, при которых выполнен анализ. На основании уравнения Клапейрона получим следующую формулу для вычисления процентного содержания CO_2:

$$\% CO_2 = \frac{Vp \cdot 273c}{760\,(273 + t)\,n}\,100, \qquad (1)$$

где V — объем CO_2, выделившегося при полном разложении карбонатов, при температуре t и атмосферном давлении p, *см*^{3};
c — вес 1 *см*^{3} CO_2 при 0° и 760 *мм рт. ст.*, *мг*;
n — навеска пробы (в пересчете на сухое вещество), *мг* [2].

Эта формула может быть представлена также в виде

$$\% CO_2 = Vk, \qquad (2)$$

где k — коэффициент перехода от объема CO_2 к процентному его содержанию (см. табл. 1):

$$k = \frac{p \cdot 273c}{760\,(273 + t)\,n}\,100.$$

Если принять навеску 200 *мг* и учесть, что вес 1 *см*^{3} CO_2 при 0° и 760 *мм рт. ст.* равен 1,9767 *мг*, то коэффициент k в зависимости от изменения t и p будет иметь значения, приведенные в табл. 1. Практически полученный коэффициент перехода от объема CO_2 к процентному содержанию β оказался несколько больше вычисленного по формуле. Это расхождение при анализе проб с 7 *мл* 15%-ного раствора $FeCl_3$ составляет около 0,05, а с 3 *мл* HCl (1 : 1) — 0,02 (табл. 2). Потери CO_2 вызваны в основном поглощением его в процессе анализа растворами хлорного железа и соляной кислоты и очень мало, по-видимому, зависят от затворной жидкости карбонатометра, так как они изменяются в соответствии с объемом указанных растворов (табл. 2).

---

[1] Полное разложение карбонатов здесь фиксируется по прекращению выделения пузырьков CO_2.

[2] В практике часто определение CO_2 производят на воздушно-сухое состояние проб, влажность которых после предварительной просушки обычно не превышает 1—2%.

p, *мм рт. ст.*	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
720	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88
722	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88
724	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88
726	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88
728	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89
730	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89
732	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89
734	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89
736	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89
738	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90
740	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90
742	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90
744	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90
746	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91
748	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91
750	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,92	0,91
752	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91
754	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92
756	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
758	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
760	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92
762	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93
764	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93
766	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93
768	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93
770	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94
772	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94
774	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94
776	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94
778	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95
780	0,98	0,98	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95
782	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95
784	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96	0,95
786	0,99	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96	0,96
788	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96
790	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97	0,97	0,96	0,96

20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,86	0,85	0,85	0,85	0,84
0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,85	0,85	0,85	0,85
0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,85	0,85	0,85
0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,86	0,85	0,85
0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,86	0,85
0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86	0,86
0,89	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86
0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86
0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,86
0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87	0,86
0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87	0,87
0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87
0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87	0,87
0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88	0,87
0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88
0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88
0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88
0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,88
0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89
0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89
0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89	0,89
0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90	0,89
0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90	0,90
0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90
0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90
0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90
0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90
0,94	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91
0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91
0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91
0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91
0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92
0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
0,96	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92
0,96	0,95	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93

Таблица 2

Число определений	k по табл. 1	β			$\beta - k$ (Δk)
		минимальное	максимальное	среднее	
С применением 7 *мл* 15%-ного раствора $FeCl_3$					
5	0,92	0,95	0,97	0,96	+0,04
16	0,93	0,97	0,99	0,98	+0,05
14	0,94	0,97	1,00	0,99	+0,05
36	0,95	0,98	1,02	1,00	+0,05
С применением 5 *мл* 15%-ного раствора $FeCl_3$					
5	0,93	0,95	0,97	0,96	+0,03
8	0,94	0,96	0,99	0,97	+0,03
16	0,95	0,97	0,99	0,98	+0,03
С применением 3 *мл* HCl (1 : 1)					
37	0,92	0,93	0,96	0,94	+0,02
54	0,93	0,94	0,97	0,96	+0,03
28	0,94	0,95	0,98	0,96	+0,02
62	0,95	0,96	0,98	0,97	+0,02
5	0,96	0,98	1,00	0,99	+0,03

С учетом поправки на поглощение CO_2 реактивной жидкостью формула (2) для определения процентного содержания CO_2 будет иметь вид:

$$\% CO_2 = V(k + \Delta k_1) = V\beta_1, \qquad (3)$$

где V — объем CO_2, выделившегося при полном разложении карбонатов, *см*^{3}/0,2 *г* пробы;

$\beta_1 = k + \Delta k_1$;

Δk_1 — поправка на потери CO_2 в результате поглощения реактивной (3 *мл* HCl, 1 : 1) и затворной жидкостями карбонатометра [1].

По сравнению с результатами анализов, выполненных по методике А. А. Резникова и Е. П. Муликовской [2], погрешность измерений CO_2 газообъемным методом (при 22,3—46,6% CO_2 в пробах, по 50 случаям) в среднем составляет около 1% (при предельных колебаниях от 2,6 до 2,0%).

Определение CO_2 в породах является необходимой, но недостаточной составляющей для нахождения содержания в них $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$. Поскольку мы принимаем, что карбонатные породы состоят из этих двух соединений (примесями карбонатов железа, марганца, цинка, свинца и других пренебрегаем), то знание содержания одного из них и CO_2 будет уже достаточным условием для решения поставленной задачи.

[1] При расчетах на абсолютно сухое вещество необходимо вводить поправку на влажность.

[2] Пробы взяты из коллекции Я. К. Писарчик (ВСЕГЕИ). Анализы по методике А. А. Резникова и Е. П. Муликовской выполнены лабораторией ВСЕГЕИ.

Использование 15%-ного раствора $FeCl_3$ в анализах показывает, что вследствие различной скорости разложения карбоната кальция и доломита можно за относительно небольшой промежуток времени анализа определить содержание первого из них. Таким минимальным временем, позволяющим надежно выделить карбонат кальция из состава породы, нами принято 7 *мин*. В течение первых 4 *мин*, как уже было отмечено, происходит полное разложение $CaCO_3$. Кроме того, за это время разложится также какая-то небольшая доля доломита, для определения которой и продолжается анализ до 7 *мин*. В промежутке между 4 и 7 *мин* будет разлагаться только доломитное вещество, поскольку карбонат кальция уже разложился полностью за первые 4 *мин*. Доломитное вещество с помощью 15%-ного раствора $FeCl_3$ разлагается обычно с малой скоростью, поэтому в первом приближении принимаем скорость разложения доломита одинаковой на протяжении всех 7 *мин* анализа. Как установлено многочисленными примерами, в большинстве случаев это условие сохраняется.

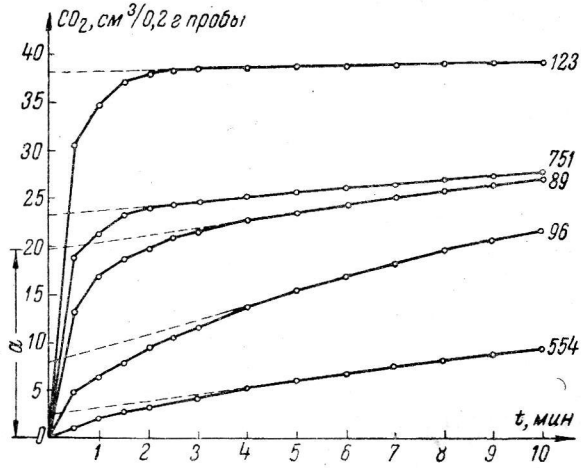


Рис. 8. Разложение карбонатных пород под действием 15%-ного раствора $FeCl_3$:
а — содержание CO_2, входящего в состав избыточного кальцита доломитсодержащих карбонатных пород; *554*, *96* — номера пробы

При принятом допущении и указанных выше условиях анализа для определения так называемого избыточного карбоната кальция в доломитсодержащих породах газообъемным методом предлагается следующая формула:

$$\% \, CaCO_3 = \left[V_4 - \frac{4}{3} (V_7 - V_4) \right] \beta_2 \cdot 2{,}27, \qquad (4)$$

где $\beta_2 = k + \Delta k_2$;

Δk_2 — поправка на потери CO_2 в результате поглощения реактивной (7 *мл* 15%-ного раствора $FeCl_3$) и затворной жидкостями карбонатометра;

2,27 (точнее 2,274) — коэффициент пересчета для перехода от CO_2 к $CaCO_3$.

Содержание CO_2, идущего на построение избыточного кальцита в доломитсодержащих породах, можно также определить и графически (рис. 8). Кривая CO_2 при переходе от разложения $CaCO_3$ к $CaMg(CO_3)_2$ заметно перегибается. Наиболее прямолинейную часть кривой CO_2 после перегиба, характеризующую разложение доломита (или касательную к этой кривой, соприкасающуюся с наибольшим количеством точек), продолжают до пересечения с осью ординат, показывающей значения CO_2 в принятом масштабе. Отрезок вертикальной оси от начала координат до указанной точки пересечения с кривой разложения $CaMg(CO_3)_2$ в принятом масштабе и будет соответствовать величине CO_2, обусловленной разложением $CaCO_3$.

После определения в пробе содержания CO_2, выделившегося при полном разложении карбонатов, и избыточного кальцита находим содержание в ней доломита по формуле

$$\% \, CaMg(CO_3)_2 = (V\beta_1 - \% \, CaCO_3 \cdot 0{,}44)\, 2{,}1, \qquad (5)$$

где 0,44 — коэффициент, характеризующий долю CO_2 в кальците;

2,1 (точнее 2,095) — коэффициент перехода от CO_2 к $CaMg(CO_3)_2$.

Кроме указанных соединений этим методом можно определить скорость разложения кальцита и доломита под действием реактивной жидкости. Введение этих показателей в практику исследования карбонатных пород весьма целесообразно. Решение вопросов коррелирования отдельных толщ пород, изучение явлений метаморфизма, трещиноватости, карстообразования, разделение первичных доломитов от вторичных и другие, несомненно, найдут должное соприкосновение с этими параметрами.

Разложение кальцита, как уже было отмечено, происходит весьма энергично не только при помощи 10%-ного раствора HCl, но и 15%-ного раствора $FeCl_3$, поэтому скорость разложения кальцита необходимо определять в начальный период анализа — за первую минуту.

Точность определения данного параметра вследствие большой скорости разложения кальцита в значительной степени зависит от точности фиксации по секундомеру момента начала анализа и конца первой его минуты, а также равномерности перемешивания пробы во время анализа.

Скорость разложения кальцита под действием 15%-ного раствора $FeCl_3$ за первую минуту анализа

$$C_к = \frac{\left[V_1 - \frac{1}{3}(V_7 - V_4)\right]\beta_2 2{,}27}{\% \, CaCO_3} \, 100 \; \%/мин. \qquad (6)$$

Скорость разложения доломита при помощи 15%-ного раствора $FeCl_3$ в интервале между четвертой и седьмой минутами анализа

$$C_д = \frac{\frac{1}{3}(V_7 - V_4)\beta_2 \cdot 2{,}1}{\% \, CaMg(CO_3)_2} \, 100 = \frac{(V_7 - V_4)\beta_2}{\% \, CaMg(CO_3)_2} \, 70 \; \%/мин. \qquad (7)$$

При оценке карбонатных пород как сырья или, например, при корреляции отдельных толщ важное значение приобретает определение некарбонатных примесей (разнообразные силикаты, окислы железа, алюминия, марганца, титана, растворимые соли некарбонатного состава и т. д.).

Таблица 3

Показатель	Встречаемые значения показателя, %		Число повторных определений	Расхождение в анализах, %		
	минимальные	максимальные		от	до	среднее
CO_2	24,5	46,5	35	—1,1	+1,3	±0,6
$CaCO_3$	1,1	99,2	30	—3,4	+3,2	±1,3
$CaMg(CO_3)_2$	18,1	96,4	28	—3,1	+3,6	±1,6
$C_к$*	50,6	94,6	25	—8,0	+8,6	±3,1
$C_д$	1,3	4,9	24	—0,8	+0,7	±0,3
$P_н$	0,0	17,4	22	—2,8	+3,2	±1,4

* При определении $C_к$ рассмотрены породы, в которых карбонаты представлены не только одним кальцитом, но и кальцитом в сочетании с доломитом.

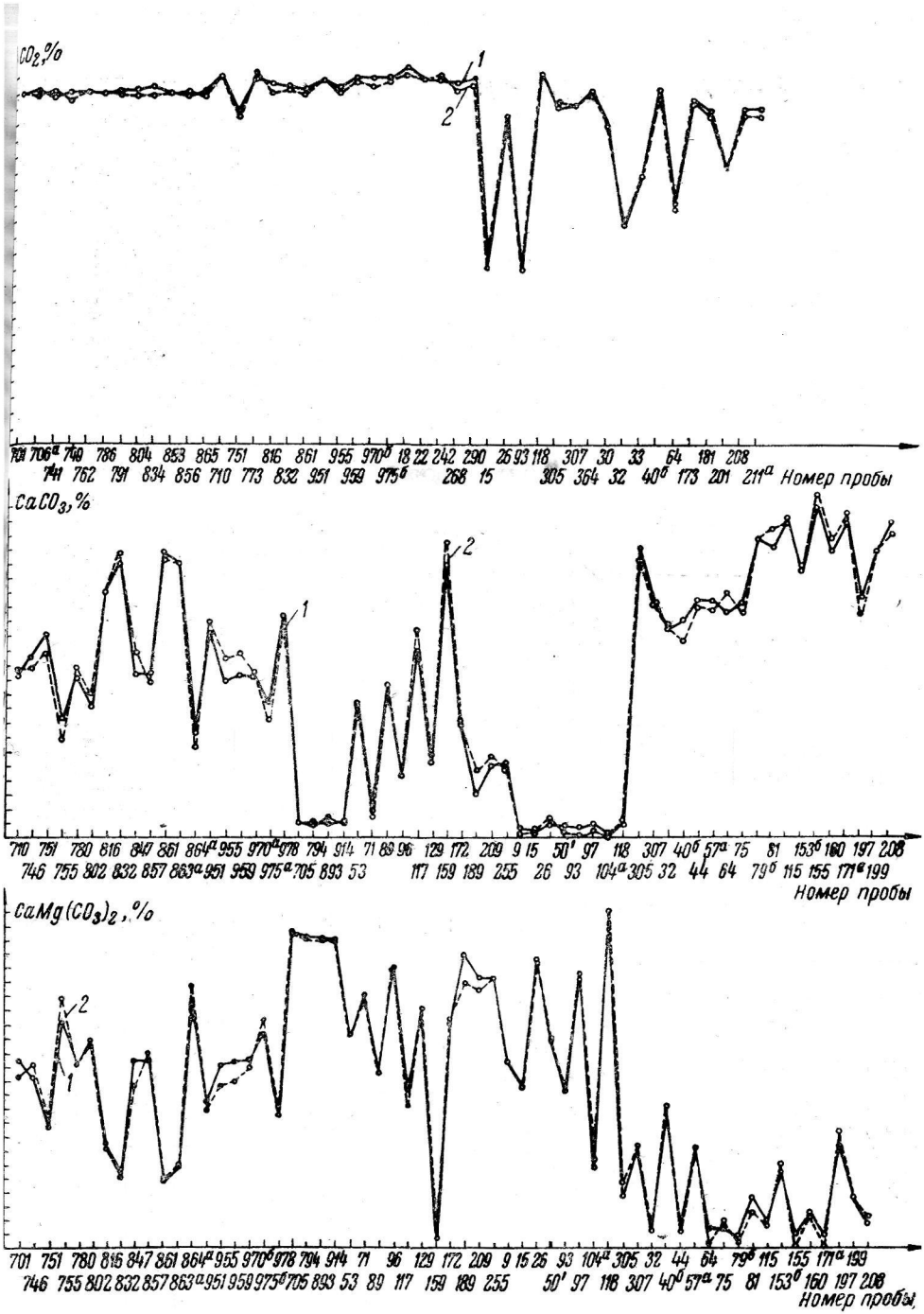


Рис. 9. Содержание CO_2, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ в карбонатных породах по методике:
1 — А. А. Резникова и Е. П. Муликовской; *2* — газообъемного метода

Содержание некарбонатных примесей

$$P_н = 100 - [\%\ CaCO_3 + \%\ CaMg(CO_3)_2],\ \%. \quad (8)$$

Данные о точности газообъемного анализа на CO_2, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $C_к$, $C_д$ и $P_н$ приведены в табл. 3.

Сравнение результатов анализов на CO_2, $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ газообъемным методом и по методике А. А. Резникова и Е. П. Муликовской, по которой приемы газообъемного анализа на CO_2 сочетаются с объемными химическими при определении MgO, графически показано на рис. 9.

Из 60 таких определений наблюдаемые расхождения по $CaCO_3$ (при содержаниях от 1,1 до 92,5%) колеблются от 0 до 6,8% и в среднем составляют 2,3%, по $CaMg(CO_3)_2$ (при содержании от 3,2 до 92,9%) — от 0 до 7,7%, в среднем 2,2%. Относительная погрешность анализа на $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ (при содержании их от 10% и выше) в среднем соответственно равна 6,4 и 5,7%. С уменьшением наблюдаемых величин погрешность, естественно, возрастает, особенно это относится к значениям до 5%.

Итак, для решения целого ряда геологических задач получаемая точность газообъемного метода вполне приемлема.

По этому методу за рабочий день один лаборант проводит по упрощенной методике 70—100 анализов, а с раздельным определением в породах $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ — 25—30 анализов.

Для определения CO_2, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $C_к$, $C_д$ и $P_н$ газообъемным методом предлагается вести журнал по форме, приведенной в табл. 4.

Таблица 4

Дата анализа	Температура воздуха в лаборатории, *град*	Атмосферное давление, *мм рт. ст.*	Место взятия пробы: месторождение, участок	Место взятия пробы: № профиля	Место взятия пробы: № пикета или обнажения	Место взятия пробы: глубина отбора пробы, *м*	Порода	Возраст породы	Навеска пробы, *г*	Количество реактивной жидкости, *мл*: 15%-ного раствора $FeCl_3$	Количество реактивной жидкости, *мл*: HCl (1 : 1)

Количество CO_2, выделившегося за время, (мин.), *см*³/0,2 *г* пробы: 0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	7	CO_2, *см*³/0,2 *г* пробы: до охлаждения пробирки	после 30-секундного охлаждения пробирки	k	β_1	β_2	Содержание, %: CO_2	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$C_к$	$C_д$	$P_н$	Примечание

Можно считать, что газообъемный метод анализа найдет широкое применение при изучении карбонатных и карбонатизированных пород с целью картирования и непосредственного решения поисково-разведочных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С. С. Известняки. Сб. «Оценка месторождений при поисках и разведках». Госгеолиздат, 1951, вып. 9.

2. Вольфсон Ф. И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Изд-во АН СССР, 1953.

3. Гиллербранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.

4. Князев И. И. Гидротермально измененные карбонатные породы. Сб. «Измененные околорудные породы и их поисковое значение». Госгеолиздат, 1954.

5. Кормилицын В. С. Некоторые закономерности формирования полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы (Восточное Забайкалье). «Советская геология», 1955, № 43.

6. Майоров Н. Ф. Метод карбонатной съемки при картировании известняков. Зап. ЛГИ, 1955, т. XXX, вып. 2.

7. Методическое руководство по геологической съемке и поискам. Госгеолиздат, 1954.

8. Резников А. А., Муликовская Е. П. Полевое экспрессное определение карбонатности горных пород. Мат-лы по литологии. ВСЕГЕИ, 1956, вып. 1.

9. Смирнов В. И. Геологические основы поисков и разведок рудных месторождений. Изд-во МГУ, 1954.