Записки
Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова,
т. XXXIII, вып. 2, 1958 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Б. В. Ивановский, И. Н. Володина

Обычные методы количественного анализа в общем случае не позволяют установить фазового состава смеси. Знание же фазового состава карбонатных пород в ряде случаев представляет интерес при геологических изысканиях, технологических процессах переработки этих пород и т. д.

Так, например, для смеси карбонатных пород количественный анализ дает лишь общее содержание кальция и магния, и установить этим методом число отдельных фаз (кальцита, доломита и магнезита) при совместном их присутствии не представляется возможным.

Предлагаемый метод позволяет произвести определение кальцита $CaCO_3$, доломита $CaMg(CO_3)_2$ и магнезита $MgCO_3$ в породах, содержащих эти минералы. В основу метода положен принцип, заключающийся в измерении во времени объемов углекислого газа, выделяющегося при действии на карбонат минеральной кислоты. Аппаратура, применяемая в предлагаемом методе, проста в употреблении и изготовление ее обходится недорого, а некоторые упрощения, вводимые без существенного влияния на точность определения, позволяют осуществить те же анализы в условиях полевых лабораторий.

Как известно, определение фазового состава минеральных смесей может быть осуществлено кристаллоптическим, термографическим или рентгенографическим методами исследования. Два последних метода требуют дорогой и сложной аппаратуры.

Термографический метод определения фазового состава пород, основоположником которого является Н. С. Курнаков [1], был затем развит Л. Г. Бергом и О. К. Янатьевой [2], А. В. Николаевым, В. Я. Роде [3] и др.

Определение фазового состава минерального сырья состоит в исследовании кривых охлаждения и нагревания отдельных веществ и их смесей. При этом каждое химическое соединение при нагревании (и охлаждении) испытывает одно или несколько фазовых превращений, которые, как правило, сопровождаются термическими эффектами. Температура этих эффектов для каждого вещества постоянного состава строго постоянна, что и дает возможность идентификации различных веществ по их кривым нагревания или охлаждения.

Иногда фазовый состав минеральных смесей устанавливается путем волюмометрии. Принцип, положенный в основу волюмометрического метода, заключается в измерении объемов газов, выделяющихся из различных веществ в результате той или иной реакции. Этот метод был ис-

пользован, например, для определения содержания гигроскопической влаги в естественных и искусственных карналлитах.

А. Г. Берг предлагает использовать метод замера объемов выделяющихся в результате реакции газов при анализе многих минералов, руд и солей [4, 5].

В настоящей статье предлагается волюмометрический метод фазового анализа карбонатных пород.

Производство определения. Раздельное определение кальцита и доломита в искусственных смесях или осадочных породах производится путем замеров во времени углекислого газа, выделяющегося при действии на карбонатную часть породы минеральной кислоты.

$$MeCO_3 + 2HCl = MeCl_2 + H_2O + CO_2. \qquad (1)$$

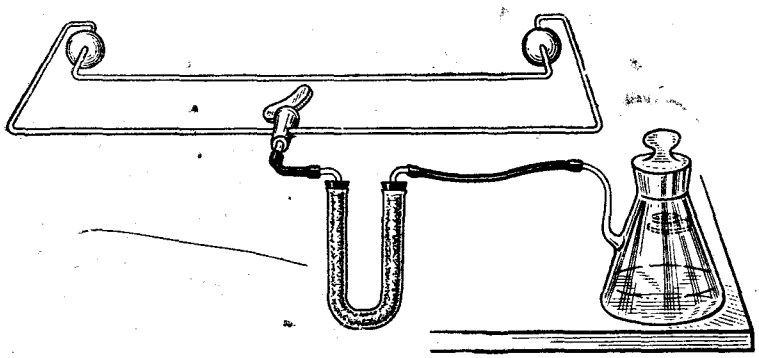


Рис. 1. Прибор для определения фазового состава карбонатных смесей при комнатной температуре

Разложение кальцита и доломита кислотой происходит на холоде, однако, скорость реакции разложения этих минералов столь различна, что позволяет провести раздельное определение обеих фаз. Применяемая при определении аппаратура (рис. 1) состоит из плоскодонной колбочки емкостью 200 *мл* с притертой пробкой и расположенной внутри стеклянной полочкой, куда помещается чашечка с навеской исследуемой породы. Колбочка соединена с U-образной трубкой, заполненной кусочками пемзы, пропитанной безводным сульфатом меди. Трубка соединена с микробюреткой неограниченного объема.

Ход определения. Взвешенную на аналитических весах навеску породы, просеянной через сито 200 меш, 0,03—0,05 *г* (в зависимости от содержания в породе карбонатов) помещают на полочку плоскодонной колбы с предварительно налитой соляной кислотой. Колба соединяется с бюреткой неограниченного объема, в которой ртуть установлена на нулевую черту. Наклоном колбы чашечка с навеской сбрасывается в кислоту. Выделяющийся углекислый газ вытесняет равный объем воздуха в бюретку. Газ перед поступлением в бюретку проходит через U-образную трубку содержащую безводный сульфат меди и пемзу. Сульфат меди и пемза служат для поглощения паров влаги, соляной кислоты и в случае сульфидных пород сероводорода.

Отсчитывая через определенные промежутки времени выделяющийся в бюретку газ, можно получить данные, характеризующие скорость изучаемой реакции, а по ним (скорости реакции соляной кислоты с кальцитом и доломитом различны) определить состав карбонатной части породы.

В отличие от кальцитных и доломитных пород магнезит реагирует с соляной кислотой только при повышенной температуре. Поэтому в случае присутствия магнезита в породе ход определения несколько видоизменяется: плоскодонная колбочка (рис. 2) погружается в термостат. Для улавливания паров соляной кислоты, количество которых при повышенной температуре может быть значительным, газ пропускают через кали-аппараты, содержащие раствор йодистого и йодновато-кислого калия

$$5KJ + KJO_3 + 6HCl = 6KCl + 3J_2 + 3H_2O. \quad (2)$$

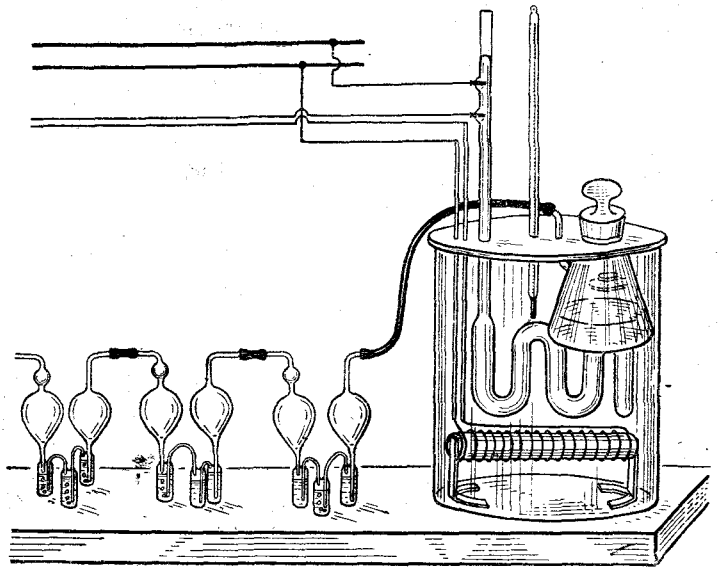


Рис. 2. Прибор для определения фазового состава карбонатных смесей при повышенной температуре

При этом выделяющийся свободный йод растворяется в избытке йодистого калия, U-образная трубка заполняется безводным хлористым кальцием и пемзой, пропитанными раствором сульфата меди.

Дальнейший ход определения принципиально ничем не отличается от описанного выше.

Определение фазового состава. По данным эксперимента строят график зависимости объемных процентов выделившегося при реакции углекислого газа от времени. Имеют место следующие случаи:

1. Порода содержит только кальцит. За первые 3 мин., как видно на графике рис. 3, *а*, выделяется не меньше 60% всего количества газа. Продолжительность опыта не превышает 30 мин.

2. Порода содержит только доломит. В течение первых 10 мин. реакции имеет место прямолинейная зависимость между объемом и температурой (рис. 3, *б*). Продолжительность опыта различна, но не менее полутора часов.

3. Для любой породы, содержащей кальцит и доломит, график имеет вид, представленный на рис. 3, *в*.

Приближенная количественная оценка содержания доломита может быть сделана следующим образом: через первые три опытные точки кривой, лежащие на прямой, проводится прямая до пересечения с ординатой. Разность между 100% и процентом, отвечающем точке пересечения, дает приближенное содержание доломита в породе.

4. Порода содержит только магнезит. Сколько-нибудь заметная реакция на холоде отсутствует, при 80° идет медленная реакция. Такой вид кривой позволяет легко идентифицировать породу (рис. 4, *а*).

5. Порода содержит кальцит и магнезит (рис. 4, *б*). Первоначальный крутой подъем кривой обусловлен присутствием кальцита. Пологая часть кривой отвечает реакции магнезита ($t = 80°$).

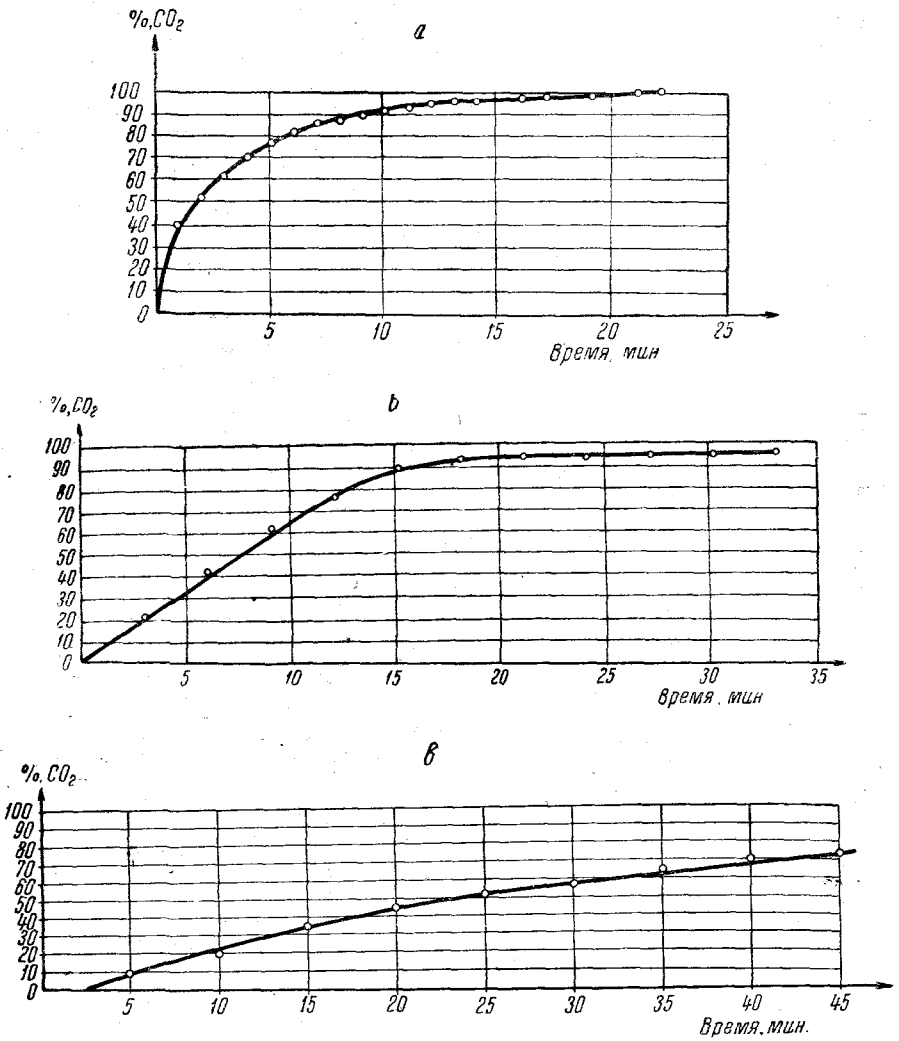


Рис. 3. Выход CO_2:
а — из кальцита; *б* — из доломита; *в* — из магнезита

6. Порода содержит доломит и магнезит. Характерный для доломита прямолинейный подъем, как видно из графика рис. 4, *в*, сохраняется и затем переходит в типичную для магнезита прямую ($t = 80°$).

7. Порода содержит кальцит, магнезит и доломит (рис. 4, *г*). Для раздельного определения фаз опыт следует провести при двух температурах с двумя отдельными навесками. При комнатной температуре магнезит не будет вступать в реакцию, при 80° возможно разделение магнезита и суммы кальцита и доломита.

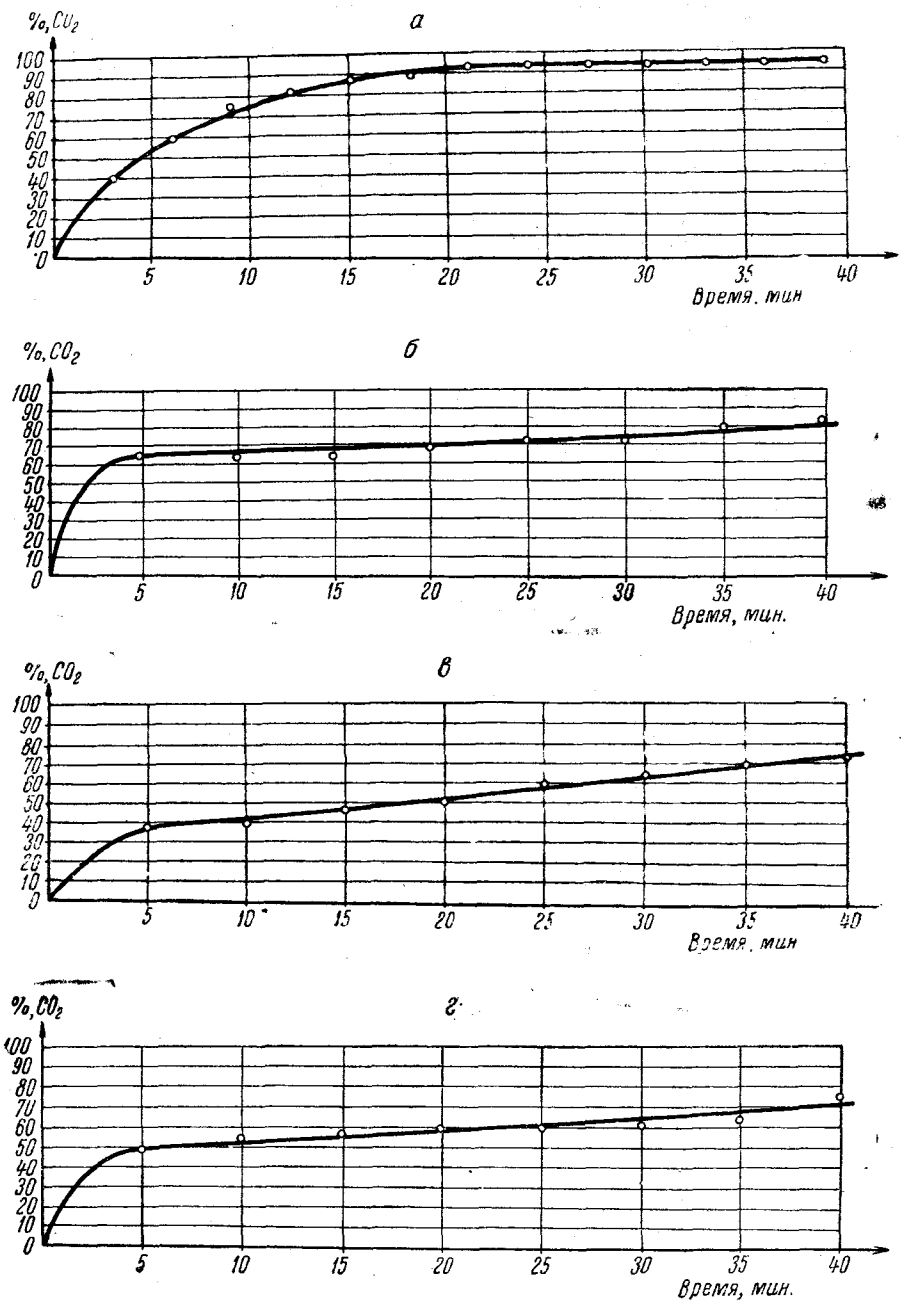


Рис. 4. Выход CO_2 из смеси:
— кальцит — доломита; *б* — кальцит — магнезита; *в* — магнезит — доломита; *г* — кальцит — доломит — магнезита

Таблица

Химический анализ, %			CO_2, вес. %		Суммарный, % CO_2 из $CaCO_3$ и $MgCO_3$	Фазовый анализ				Характеристика образца (волюмометрический метод)	Минералогический анализ
						суммарные CO_2, %		CO_2, %			
CaO	MgO	CO_2	из $CaCO_3$	из $MgCO_3$		проба	среднее значение	из $CaCO_3$	из $CaCO_3 \cdot MgCO_3$		
28,19	19,18	43,2	22,2	21,1	43,3	38,14 38,24	38,2	—	100	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$
21,10	14,88	32,94	16,6	16,4	33,0	31,78 30,82	31,30	—	100	То же	То же
30,10	19,35	44,74	23,7	21,2	44,9	44,25 45,02	44,6	—	100	» »	» »
28,92	19,72	44,5	22,6	21,7	44,3	41,23 41,03	41,1	—	100	» »	» »
24,01	18,17	39,2	18,9	19,9	38,8	35,16 34,91	35,0	—	100	» »	» »
46,61	1,74	39,7	36,5	1,9	38,4	37,38 37,46	37,4	93	7*	93% $CaCO_3$ 7% $CaCO_3 \cdot MgCO_3$	$CaCO_3$
50,07	0,76	42,3	39,3	0,8	40,1	39,11 39,25	39,2	95	5**	95% $CaCO_3$ 5% $CaCO_3 \cdot MgCO_3$	То же
51,62	0,97	42,0	40,5	1,1	41,6	37,10 38,40	37,7	96	4***	96% $CaCO_3$ 4% $CaCO_3 \cdot MgCO_3$	» »

* Пересчет доломитного CO_2 на MgO дает 1,5% (по данным химического анализа 1,74%).
** » » » » MgO » 1,1% (» » » 0,76%).
*** » » » » MgO » 1,0% (» » » 0,97%).

В таблице представлены результаты анализов 8 образцов карбонатных пород, произведенных по описанной выше методике. Для каждого образца представлена цифра двух параллельных определений. Сходимость результатов составляет в худшем случае 3 отн. %. Опыты производились на образцах пород с содержанием второго (или третьего) компонента до 5%. Как видно из таблицы, результаты определения фазового состава образцов, произведенные волюмометрическим методом, во всех случаях совпадают с данными химического анализа и позволяют более точно охарактеризовать фазовый состав породы, чем это возможно методами минералогического анализа.

Заключение

Предложен волюмометрический метод фазового анализа карбонатных пород. По виду кривых, определяющих зависимость между объемом выделившегося при реакции углекислого газа и временем его выделения, можно дать качественную характеристику фазового состава карбонатной породы. Графический метод дает приближенную оценку количества отдельных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н. С., Берг Л. Г., Лепешков И. Н. Применение метода кривых нагревания к исследованию характера природных солей и их смесей. ЖПХ, 1939, т. XII, № 4, стр. 525—535.
2. Берг Л. Г., Янатьева О. К. Термографический метод определения твердых фаз в кратных точках многокомпонентных систем. Изв. сект. физ.-хим. анализа, 1941, т. XIV, стр. 175.
3. Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде В. Я. Кривые нагревания и охлаждения. Термография. Изд. АН СССР, 1944, стр. 88—97.
4. Берг Л. Г. Новый скоростной метод количественного анализа. Заводская лаборатория, 1948, № 19, стр. 1171—1175.
5. Берг Л. Г. Скоростной количественный фазовый анализ. Изд. АН СССР, 1952.