

А. И. ЦВЕТКОВ

## НОВЫЙ СКОРОСТНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЯКОВ И ДОЛОМИТОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 V 1951)

Среди разнообразных методов определения вещественного состава минеральных образований широкое и все усиливающееся развитие в последние годы получают методы физико-химические. К ним в первую очередь относится термический анализ (кривые нагревания), получивший массовое применение в практике наших лабораторий. К сожалению, однако, этот метод является, по существу, методом качественным, в то время как для решения многих вопросов, особенно практического значения, требуются количественные химические и фазовые характеристики минеральных объектов, причем нередко для весьма больших количеств образцов. Естественно поэтому, что наряду с применением термического анализа предпринимаются шаги к отысканию других, количественных методов физико-химического анализа, достаточно точных и притом скоростных.

Довольно удачным решением такой задачи в приложении к обширной группе водосодержащих и карбонатных минералов является метод измерения объемов газов, выделяющихся из этих минералов при их нагревании, предложенный Л. Г. Бергом (1). Метод основан на том, что отдельные минералы выделяют воду или углекислоту при строго определенных температурах. Зная эти температуры, можно, следовательно, по соответственно выделившимся при данных температурах объемам газа определить количество того или иного минерала в смеси, не отделяя его механически от других. Для измерения объемов газа разработана оригинальная по конструкции автоматическая газовая бюретка. Проведение единичного анализа по этому методу занимает в среднем меньше одного часа.

Не подвергая сомнению ценность предложенного Л. Г. Бергом метода, я считаю, что для определения состава минералов по отдельно идущему выделению углекислоты или воды более рационально воспользоваться не объемами выделяющихся газов, а их весом. На основании общих соображений нетрудно убедиться, что прямое измерение потери веса при нагревании можно осуществлять гораздо более просто и точно, чем измерение объема выделяющегося при этом газа.

Особенно многообещающим представляется прямое определение потери веса образца при нагревании для скорой количественной оценки химического и минералогического состава известняков и доломитов. Как известно, карбонатные минералы доломит и кальцит характеризуются строго определенными и резко отличающимися друг от друга температурами диссоциации при условии нагревания их в токе углекислоты. Следовательно, нагревая естественную породу (например доломитизированный известняк) в токе углекислоты, мы должны обнаружить пре-

рывистый характер изменения веса образца, обусловленный отдельно идущими процессами — сначала диссоциации образовавшегося при распаде доломита магниезального карбонатного компонента, а затем кальциевого. По величине зарегистрированных потерь веса при отдельных реакциях диссоциации, на основании стехиометрии карбонатных минералов, нетрудно вычислить содержание окиси кальция и магния в породе, или соответствующее им количество доломита и кальцита.

Очень удобно для взвешивания образцов в процессе нагревания воспользоваться торзионными весами, действующими на основе применения спиральной плоской металлической пружины. Наиболее подходящим для указанной цели является тип весов, позволяющий производить взвешивание до 500 мг. Для анализа вполне достаточна навеска в 200 мг. Так как отсчеты веса по шкале прибора можно делать на-глаз с точностью до 0,2 мг, то погрешность при взвешивании составляет в среднем 0,1%, что вполне приемлемо.

Чтобы приспособить этот прибор для взвешивания непрерывно нагреваемой пробы, необходимо в днище боковой коробки весов, служащей для помещения взвешиваемого объекта, проделать круглое отверстие (диаметр 5 мм) и пропустить через него тонкую платиновую нить (диаметр 0,03—0,05 мм), подвесив ее верхним концом к коромыслу весов. Нить должна проходить через отверстие совершенно свободно. Длина ее 70—80 см. К нижнему концу нити прикрепляется кварцевый микротигель, емкостью приблизительно 0,1 см<sup>3</sup>. Допустимый вес пустого тигля вместе с нитью, учитывая, что для анализа берутся навески порядка 200 мг, будет также около 200 мг. Для нагревания пробы удобно применить стандартную трубчатую печь типа ЖС завода «Платиноприбор», позволяющую проводить нагревание до 1200°. Печь располагается вертикально под крюком коромысла весов таким образом, что подвешенный тигель оказывается в середине ее жаровой трубы. Благодаря выбранной длине нити (70—80 см) и сравнительно малым габаритам печи остается большой промежуток между печью и весами, что препятствует подогреванию последних. При проведении анализа печь включается непосредственно в электросеть, сразу на максимальную мощность (5,5—6 А), вследствие чего процесс нагревания осуществляется не равномерно, а с постепенным замедлением. Такой режим нагрева при анализе известняков и доломитов выгоден, так как пустой в отношении реакций интервал температур до 600° проходит с большой скоростью. С другой стороны, получается выигрыш в аппаратуре, так как не нужны приборы, регулирующие нагрев.

Для суждения о температуре печи в каждый данный момент она должна быть предварительно градуирована с помощью термпары в тех же условиях питания током, как и эксплуатационные. По построенной градуировочной кривой в координатах время — температура можно определить температуру нагрева образца в любой момент времени. Не исключается встройка постоянной термпары в печь с расположением горячего спая непосредственно под дном висящего тигля.

Для создания в печи атмосферы углекислоты целесообразно пропустить через печь кварцевую или фарфоровую трубу, открытую в верхней части и закрытую внизу каучуковой пробкой, через которую подается углекислота из аппарата Киппа. Нижний конец трубы выступает из печи на 15—10 см во избежание нагревания каучука. После подвешивания в печи тигля с пробой верхнее отверстие ее закрывается металлической пластинкой (никель) с круглым отверстием (диаметр 5 мм) с прорезом до наружного края. Пластинка надвигается на отверстие печи так, чтобы нить проходила через середину отверстия. Назначение ее заключается в уменьшении конвекционных потоков в жаровой части печи.

Техника анализа сводится к следующему. Отмечается вес платиновой

нити с микротиглем, а затем после наполнения последнего исследуемой пробой производится вторичное взвешивание. Разница показаний весов дает вес чистой пробы. Убедившись, что тигель в печи висит свободно, пускают в печь углекислоту и через некоторое время (3—5 мин.) включают ее в электрическую сеть. Далее, при продолжающейся подаче углекислоты, через каждую минуту производится отсчет показаний веса вплоть до конца опыта, наступающего при достижении температуры порядка 950°, когда полностью заканчивается диссоциация карбоната кальция. Последнее четко фиксируется полным и резким прекращением изменения веса пробы.

Если анализируемая проба представляет собой доломит или доломитизированный известняк, в процессе ее нагревания проявятся два скачкообразных изменения потери веса: первый в интервале приблизительно 700—800° и второй в интервале 900—950°. В зависимости от скорости нагревания разделение во времени этих двух реакций будет больше или меньше, но вполне отчетливое. По обнаруженной потере веса в ходе каждой реакции, выраженной в процентах, вычисляется содержание магниального и кальциевого карбонатных компонентов, а далее минералов — доломита и кальцита.

Указанным методом определен состав 20 образцов средних проб карбонатных пород. Для контроля эти пробы были отданы на обычные химические определения. Полученные тем и другим методом результаты сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализа проб

№ образцов	По данным регистрации потери веса при нагревании				По данным химического анализа *			
	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	Сумма карбонатов	MgO	CaO	CO <sub>2</sub> (расч.)	Сумма карбонатов
15	20,83	29,37	45,83	96,03	20,50	30,58	46,36	97,44
16	21,06	31,41	47,68	100,15	21,36	31,72	48,20	101,28
17	20,96	31,38	47,55	99,89	20,96	31,36	47,48	99,80
20	21,17	31,27	47,68	100,12	21,30	30,52	47,19	99,01
21	21,35	31,13	47,78	100,26	21,51	30,68	47,54	99,73
22	20,78	31,69	47,59	100,06	21,06	31,17	47,44	99,67
29	20,68	31,69	47,49	99,86	21,25	31,75	48,10	101,10
32	21,08	31,11	47,45	99,64	20,64	30,89	46,76	98,29
33	20,77	31,55	47,47	99,79	21,10	30,98	47,34	99,42
34	20,72	31,54	47,41	99,67	21,42	31,02	47,70	100,14
36	21,35	31,08	47,73	100,16	21,24	31,20	47,66	100,10
40	20,51	31,70	47,31	99,52	21,13	30,72	47,16	99,01
46	12,87	40,47	45,87	99,21	13,38	40,52	46,39	100,29
51	21,14	31,16	47,58	99,88	21,03	31,66	47,79	100,48
52	20,77	31,54	47,46	99,77	21,53	31,58	48,27	101,38
77	16,04	36,38	46,11	98,53	17,22	36,52	47,45	101,19
80	20,68	31,87	47,62	100,17	21,15	31,37	47,69	100,21
82a	10,89	43,28	45,91	100,08	11,28	43,51	46,45	101,24
84a	4,71	49,98	44,43	99,12	5,12	49,64	44,79	99,55
85a	1,74	53,77	44,15	99,66	1,73	53,85	44,14	99,72

\* Аналитик В. Г. Старостина.

Полученные данные показывают, что метод непосредственного взвешивания образцов при нагревании может быть с успехом применен для количественных химико-минералогических определений известняков и доломитов. Весьма подкупающими особенностями являются простота и быстрота определений при надлежащей точности получаемых результатов. Установка собирается очень быстро, занимая мало места, а рабо-

та на ней может быть поручена рядовому лаборанту, причем на подготовку его потребуется не более 2—3 дней. Единичный анализ занимает 35—40 мин., а так как вполне возможна работа одного человека сразу на двух приборах (что проверено опытом), то в течение рабочего дня можно получать 8—10 анализов. Это в несколько раз больше, чем может дать даже весьма квалифицированный химик.

Вычислительная часть работы значительно сокращается применением заранее составленных таблиц, дающих количество  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  или  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  по найденным значениям  $\text{CO}_2$ .

Следует отметить, однако, что предлагаемый метод (как, впрочем, и метод Л. Г. Берга) может быть безоговорочно применен лишь к чистым разновидностям карбонатных пород (примеси не более 5%). В случае окремненных доломитов и известняков или мергелей он не дает точных количественных показателей для карбонатных составляющих вследствие реакции взаимодействия последних с примесями. Эти реакции, в частности, вызывают постепенно усиливающуюся с ростом температуры потерю углекислоты кальцитом, начиная с  $550^\circ$ . В итоге, следовательно, получается частичное перекрытие реакций диссоциации магниезиального и кальциевого карбонатных компонентов и связанное с этим ошибочное определение (по перегибу на кривой потери веса) количественного соотношения последних.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
12 V 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л. Г. Берг, Зав. лабор., № 10, 1171 (1948).