

А. И. ЦВЕТКОВ

О КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КВАРЦА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 8 IX 1952)

В различных горных породах, а особенно в тонкодисперсных, таких, например, как глины, бокситы, осадочные железные руды и др., существенно важно бывает в теоретических или практических целях определение количественного содержания кварца. Такое определение, однако, в случае тонкодисперсных пород очень затруднено. Непосредственный подсчет кварца под микроскопом здесь исключается, а надежных приемов химического определения его (не как кремнезема, а как минеральной составляющей) до настоящего времени не разработано. То, что в этом направлении сделано, пока что позволяет лишь очень грубо оценивать количественную роль кварца в породах, причем продолжительность отдельных определений довольно значительна: 2—3 дня.

Чаще всего, если имеется валовой химический анализ таких пород, прибегают к косвенному способу определения кварца, осуществляя его соответствующим пересчетом данного анализа. Разность между общим содержанием кремнезема и количеством его, входящим в состав минералов, сопутствующих кварцу, принимается за массу последнего.

Подобного рода определения, в свою очередь, могут оказаться лишь сугубо приближенными, поскольку химическая конституция находящихся в сообществе с кварцем минералов далеко не всегда бывает точно известна. Нередко она сама по себе является той задачей, решению которой и должно служить определение количественного содержания кварца в породе.

В настоящее время, благодаря большим усовершенствованиям в методике и в аппаратуре термического анализа, имеется полная возможность количественного определения кварца в породах (как в кристаллически зернистых, так и тонкодисперсных) по кривым нагревания или охлаждения. Такого рода методика, насколько известно автору, нигде не описана и потому вряд ли применялась для указанной цели. Между тем она, как автор убедился на личном опыте, может оказаться очень полезной в этом отношении. Суть ее в следующем.

Как известно, кварц характеризуется полиморфным превращением ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) при 575°. Реакция эта вполне отчетливо записывается на кривых нагревания и охлаждения кварца, хотя энергетическое проявление ее сравнительно с реакциями другого типа (например, дегидратация, термическая диссоциация) довольно слабое. Чтобы сделать запись ее более выразительной, т. е. усилить на дифференциальной кривой резкость перегиба в момент начала превращения и одновременно увеличить площадь пика этой реакции, нужно увеличить, сколь возможно, чувствительность записывающего зеркального гальванометра, сокращая добавочное сопротивление к нему вплоть до полного его выключения.

При регистрации кривых нагревания глин, бокситов и других тонкодисперсных пород в обычных условиях, т. е. при сравнительно невысокой чувствительности записи (вследствие высоких теплот реакций водосодержащих минералов), присутствие в этих породах кварца обычно не улавливается. Происходит это потому, что его превращение маскируется энергетически более мощными реакциями дегидратации минералов глин, проходящими в интервале приблизительно 500—650°.

Чтобы кварц мог быть здесь термоаналитически выявлен, нужно после записи кривой нагревания (до 700—750°) зарегистрировать кривую

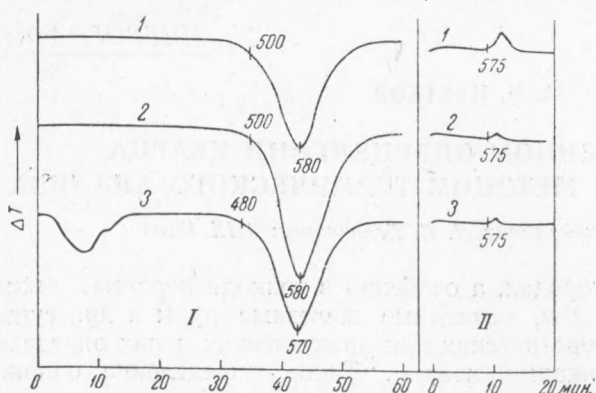


Рис. 1. Кривые нагревания (I) и охлаждения (II) образцов, содержащих кварц. 1 — искусственная смесь 60% каолина + 40% кварца; 2 — искусственная смесь 95% каолина + 5% кварца; 3 — часов-ярская глина

охлаждения. Благодаря снятию предварительным нагреванием необратимых реакций дегидратации, обратимая реакция полиморфного превращения кварца на кривой охлаждения запишется вполне четко, особенно, если перед охлаждением увеличить чувствительность регистрирующего гальванометра, о чем говорилось выше. Для ускорения термоаналитического выявления кварца можно, не записы-

вая предварительной кривой нагревания, прокалить пробу на горелке до 700—750°, а потом записать для нее кривую нагревания. Реакция кварца и в этом случае будет на термограмме отчетлива (см. рис. 1).

Абсолютное количество выделенного или поглощенного тепла в процессе $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения пропорционально содержанию кварца в породе. С другой стороны, можно допустить, что этому количеству тепла пропорциональна площадь пика на термограмме, отвечающая данной реакции. Следовательно, размеры этой площадки могут служить мерой количества кварца в породе. Чтобы эта мера была вполне определенной, обязательно иметь эталонную площадку для данной реакции: или для породы с точно известным содержанием кварца, или же для чистого кварца. Вместе с тем при записи термограмм с целью количественного определения кварца должны строго соблюдаться все экспериментальные условия эталонной термограммы (масса пробы, плотность заделки ее в тигель, положение спаев термодары, скорость нагревания, чувствительность зеркального гальванометра и пр.).

Расчет количественного содержания кварца в исследуемой пробе по ее термограмме, при наличии эталонной записи, осуществляется очень просто: делением площади пика эталонной реакции на отвечающие ей весовые проценты кварца и последующим умножением полученного результата на величину площади реакции кварца для изучаемой пробы.

Естественно, однако, задаться следующим вопросом. Поскольку термоаналитическое выражение реакций минералов обуславливается целым комплексом явлений (теплотой реакции, теплоемкостью пробы, ее теплопроводностью и т. д.), то будет ли действительно осуществляться на термограммах отмеченная выше простая пропорциональность между площадью пиков и содержанием кварца в пробах или же она заметно нарушится, поскольку хотя бы теплоемкости и теплопроводности кварца и сопутствующих ему минералов различны, не говоря уже о невозможности создать абсолютно одинаковые условия испытания отдельных проб?

Так как на такой вопрос можно ответить лишь на основании большого количества экспериментальных данных, автор проделал все необходимые испытания для ряда водусодержащих минералов, часто встречающихся совместно с кварцем в осадочных породах, и в результате получил диаграмму, представленную на рис. 2.

Из диаграммы следует, что содержание кварца в породе и площадь пика соответствующей ему реакции на термограмме связаны прямолинейной зависимостью. Это значит, что термоаналитически кварц может быть определен в породах количественно.

В табл. 1 приведен фактический материал по термоаналитическому определению кварца в четырехфазовых искусственных смесях, полностью подтверждающий сделанный вывод.

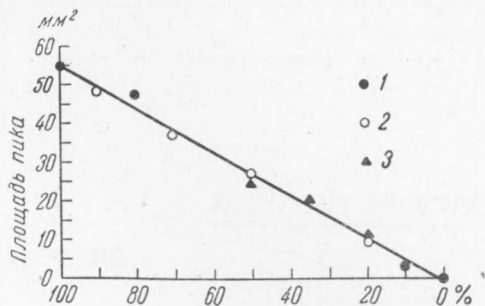


Рис. 2. Зависимость площади пика на термограмме от содержания кварца в пробе: 1 — каолин; 2 — кварц — диаспор; 3 — кварц — пирофиллит

Таблица 1

Результаты термоаналитического определения кварца в искусственных четырехфазовых смесях

№№	Состав смеси в вес. %					Определено по термограмме в вес. % кварц
	каолин	диаспор	пирофиллит	кварц	сумма	
190	80,0	15,0	2,0	3,0	100,0	3,0
188	60,0	5,0	5,0	30,0	100,0	30,0
185	40,0	40,0	15,0	5,0	100,0	5,0
184	30,0	30,0	30,0	10,0	100,0	10,0
182	25,0	60,0	8,0	7,0	100,0	6,0
181	20,0	20,0	20,0	40,0	100,0	42,0
189	10,0	10,0	60,0	20,0	100,0	20,0
183	8,0	7,0	25,0	60,0	100,0	64,0
187	5,0	5,0	40,0	80,0	100,0	82,0
191	1,0	18,0	80,0	1,0	100,0	0
186	2,0	80,0	3,0	15,0	100,0	15,0

Выводы

1. Методом термического анализа можно количественно определять кварц в горных породах, как в изверженных, так и в осадочных, вне зависимости от степени их дисперсности.

2. Точность определений в среднем 2—3%; в единичных случаях она снижается до 5%.

3. Отдельные определения производятся очень быстро в течение 1—2 час., что представляет большое преимущество перед методом прямого химического определения кварца.

4. По сравнению с методом непосредственного микроскопического подсчета термоаналитический количественный метод выгодно отличается возможностью охвата большего количества типов пород и большей объективностью получаемых результатов.