

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 631.4

Г. А. СИМОНОВ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАРЦА НА ДЕРИВАТОГРАФЕ

Наиболее оптимальным для термического определения кварца в почвенных объектах следует считать предварительное прокаливание образцов до 1000° С с последующей регистрацией кривой охлаждения. Удаление органического вещества и разрушение кристаллических решеток глинистых минералов при этой температуре способствуют спрямлению базовой линии ДТА-охлаждения, что повышает воспроизводимость и точность метода.

Кварц встречается в очень разнообразных минеральных ассоциациях и по своей обильности в верхней части земной коры уступает только полевым шпатам. Качественно кварц широко диагностируется во всех почвах земного шара, но количество его для разных типов не одинаково и зависит как от почвообразующей породы, на которой происходит формирование профиля, так и от физико-химических условий почвообразования. Содержание кварца в почвах может варьировать от десятых долей процента (в почвообразующих бескварцевых породах) [9] до 75% и более в песчаных подзолах на флювиогляциальных песках [7]. В гранулометрических фракциях почв диапазон его колебаний еще более широк — от 0 (тонкодисперсные фракции) до 100% (крупный кварцевый песок).

Распределение кварца по почвенному профилю дает исходные величины для вычисления элювиально-аккумулятивных коэффициентов [6], пересчета химического состава образцов почвы или отдельных гранулометрических фракций на бескварцевую навеску, выявления однородности почвообразующей породы. Все это предопределяет ценность, а иногда и необходимость определения его содержания в тех или иных почвенных объектах.

Количественное определение кварца в почве имеет свои специфические особенности, к которым прежде всего следует отнести многокомпонентность минералогического и полидисперсность гранулометрического составов, наличие органического вещества. Поэтому и соответствующая методика применительно к почвенным объектам должна удовлетворять следующим требованиям: 1) по возможности обладать достаточно широким диапазоном определяемых концентраций; 2) быть применимой к почвам и породам различного минералогического и гранулометрического состава.

В настоящее время существует ряд методов определения содержания кварца в геологических объектах и в почвах: прямой подсчет зерен под микроскопом, применение селективно растворяющих химических реагентов, использование рентген-дифрактометрии, ИКС, ядерного парамагнитного резонанса, термический. Одни из них отличаются невысокой

точностью, другие, базирующиеся на современных приборах, еще не получили должного развития.

Наиболее простым, по-видимому, следует считать дифференциальный термический анализ (ДТА). Он основан на регистрации изменения температуры образца вследствие поглощения (в случае нагревания) или выделения (в случае охлаждения) тепла при переходе кварца из одной его полиморфной модификации в другую (так называемый α — β -фазовый переход). Причем количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при этом, и, следовательно, возникающая ЭДС пропорциональны его содержанию в анализируемой пробе.

Обычно применяемая в почвоведении методика определения кварца состоит в нагревании образца до температуры 650°C с последующей регистрацией кривой охлаждения, на которой располагается пик соответствующего экзотермического эффекта при температуре около 573°C [1, 9]. Основная трудность заключается в том, что базовая линия кривой охлаждения ДТА имеет наклон, а это существенно мешает измерению высоты или площади пика инверсии.

В настоящей статье изложены результаты подбора оптимальных условий термического определения кварца на венгерском дериватографе системы Ф. Паулик, Д. Паулик, Л. Эрдеи *, поскольку этот прибор обладает хорошими техническими характеристиками и приобрел широкое распространение в почвенных и геологических учреждениях СССР. Обсуждены также некоторые методические приемы количественного расчета содержания кварца.

Была сделана попытка выяснить направление и характер наклона базовой линии кривой охлаждения и формы пика фазового перехода в зависимости от следующих факторов: температуры предварительного нагрева образца; концентрации кварца в анализируемой пробе; присутствия в образце слоистых силикатов или органического вещества. Для этого готовили смеси кварца с глинистыми минералами, представляющими различные типы строения кристаллической решетки (хлорит, нонтронит, вермикулит, мусковит, каолинит), а также с гуминовой кислотой, выделенной из чернозема. Измельченный и просеянный через сито $0,1\text{ мм}$ горный хрусталь был взят для приготовления эталонов. В качестве инертного вещества использовали прокаленную окись алюминия. Возможно использование прокаленных до 1000°C каолинита или монтмориллонита, но их предварительно необходимо проверять на загрязнение кварцем.

Навески инертного вещества и образца (по 200 — 270 мг) помещали в платиновые тигли диаметром $9,5\text{ мм}$, которые накрывали кварцевым стаканом. Это необходимо для более плавного нагрева при термовесовом анализе и равномерного охлаждения при записи кривой инверсии кварца. Измерение ЭДС осуществляли Pt/Pt—Rh-термопарами. Скорость нагрева печи была выбрана равной 10 град/мин , средняя скорость ее охлаждения от 700 до 400°C (в таком температурном интервале регистрировали ДТА охлаждения исследуемых образцов) составляла 5 град/мин .

Кривую инверсии одного образца записывали 4 раза, причем первые 3 — после достижения ночью определенной температуры (650 , 800 , 1000°) и плавного ее охлаждения за счет рассеивания тепла внешней поверхностью. Для выяснения влияния подъема печи (с целью ускорения охлаждения ее внутреннего объема) на величину и форму пика инверсии кварца регистрировали четвертую кривую, которую получали следующим образом. По окончании нагрева испытуемого образца до 1000°C печь поднимали над платформой на 1 — $1,5\text{ мм}$ и держали в таком состоянии, пока температура не падала до 750° . Затем печь опускали на место, и

* Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории географии и генезиса почв Института почвоведения и агрохимии СО АН СССР.

через несколько минут, после установления температурного равновесия во всем ее внутреннем объеме (визуально это регистрируется успокоением зайчика ДТА на шкале прибора), включали барабан для записи кривой охлаждения. Запись проводили при максимальной чувствительности гальванометра ДТА.

Для удобства дальнейшего изложения на кривой инверсии кварца условно выделены следующие элементы (рис. 1): AB — высокотемпературная и DE — низкотемпературная области базовой линии, где B и D — точки перегиба базовой линии, т. е. начало и конец α — β -превращения. За площадь пика инверсии кварца следует принимать фигуру BCD (BD — прямая, соединяющая начало и конец фазового перехода).

Анализ кривых ДТА охлаждения кварца, полученных после предварительного его нагрева до определенной температуры (рис. 2, 1), показывает, что все они по форме своей асимметричны: подъем ΔT в высокотемпературной области более крутой, чем фронт спада после перехода через точку инверсии. Исследуя кинетику изменения параметров кристаллической решетки кварца при нагревании вблизи точки α — β -перехода, А. С. Быстриков [2] установил, что последний относится к переходам второго рода. При этом при нагревании кварца тепло, которое идет на повышение его температуры, будет включать 2 составляющие, одна из которых — на изменение их взаимного расположения. Поскольку регистрируется в основном только вторая составляющая, то термограмма нагревания кварца по форме должна быть асимметричной.

Как видно из рисунков, наклон базовой линии кривой охлаждения кварца несколько уменьшается при увеличении температуры предварительного нагрева образца. Собственно выравнивается в основном только высокотемпературная область, низкотемпературная, как правило, остается без изменений.

Следует отметить, что выделение площади или высоты пика инверсии для образцов чистого кварца для всех исследованных температур предварительного нагрева не представляет трудности, так как на кривых его охлаждения начальные и конечные точки фазового превращения выделяются достаточно однозначно.

Геометрия формы кривой инверсии кварца в зависимости от слоистого силиката, находящегося с ним в смеси, и температуры предварительного нагрева показана на рис. 3. Наибольший наклон базовой линии всех исследованных стандартных смесей отмечается для пика α — β -перехода после прокаливания при температуре до 650°C . При этом наблюдается увеличение дифференциальной температуры ΔT базовой линии при уменьшении температуры образца. Дрейф ее от 650°C и до начала α — β -перехода не линеен, что затрудняет нахождение начальной точки пика. Низкотемпературный «хвост» ДТА охлаждения также имеет большой наклон относительно нулевой линии.

После прокаливания образцов до 800°C базовые линии участков кривой до и после пика инверсии становятся более прямыми, чем в предыдущем случае. При этой температуре наиболее ярко отражаются структурные и теплофизические свойства различных типов слоистых силикатов, проявляющиеся в неодинаковом наклоне их кривых охлаждения. Последний увеличивается в ряду: каолинит—вермикулит—нонтронит, хлорит, мусковит. Наименьшее отклонение для каолинита от горизонтальной, по-видимому, можно объяснить разрушением его кристаллической решетки при 800° , которое оказалось неполным из-за непродолжительного прокаливания образца до 650°C . Разрушения других типов минералов при кратковременном нагреве до 800°C не происходит, поэтому их базовые линии охлаждения имеют некоторый наклон.

Все смеси кварца с глинистыми минералами после прокаливания их до 1000°C дают совершенно одинаковые базовые линии во всем диапазо-

не температур. Такое поведение кривой охлаждения объясняется образованием системы: кварц — продукт разрушения глинистых минералов. В качестве последних могут выступать структуры типа шпинели или муллит, которые формируются при 950—1200° С [3].

Некоторые авторы для геологических и промышленных образцов рекомендуют предварительное прокалывание 700—800° С, чтобы индуциро-

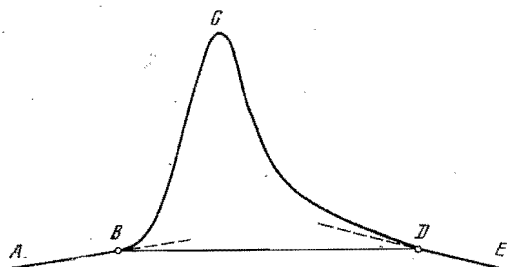


Рис. 1. Форма и основные элементы пика инверсии кварца. Объяснение в тексте

Рис. 2. Кривые ДТА охлаждения смесей кварца (Кв) и каолинита (К)

I — 100% Кв; II — 80% Кв+20% К; III — 60% Кв+40% К; IV — 40% Кв+60% К; V — 20% Кв+80% К; VI — 100% К. Температура предварительного нагрева образцов, °С: 1—650; 2—800; 3—1000; 4—1000 с подъемом печи

Рис. 3. Кривые ДТА охлаждения смесей кварца с глинистыми минералами и гуминовой кислотой

I — вермикулит; II — хлорит; III — нонтронит; IV — мусковит; V — каолинит; VI — гуминовая кислота; 1—4 — то же, что и на рис. 2

Рис. 1

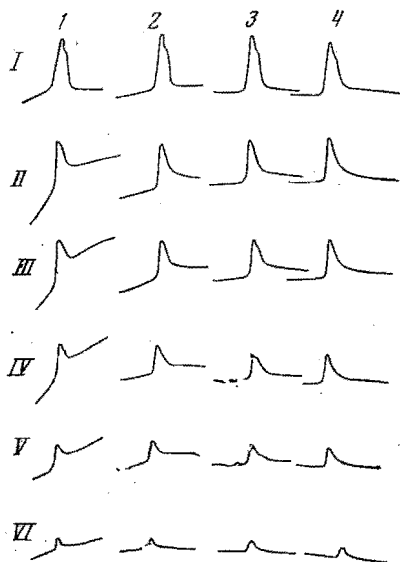


Рис. 2

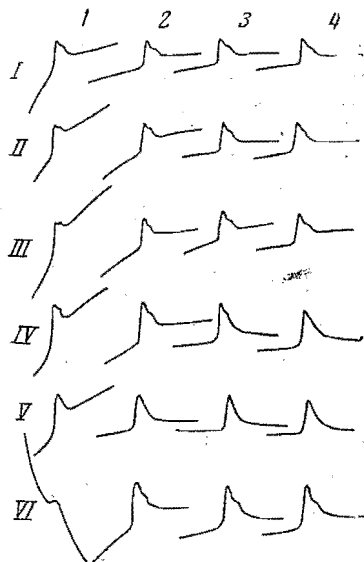


Рис. 3

вать необратимые термические переходы минералов-примесей [8, 10], но, по-видимому, такой температуры не всегда бывает достаточно для полного разрушения их кристаллических решеток.

Необходимо отметить некоторую специфику, накладываемую органическим веществом, на направление наклона кривых охлаждения. Органическое вещество, содержащееся в анализируемых пробах, еще в большей степени, чем глинистые минералы, мешает количественному определению кварца. Для кривых ДТА смеси кварца с гуминовой кислотой, выделенной из чернозема, записанной после прокалывания до 650° С (рис. 3, VI, 1), наблюдается уменьшение ΔT при снижении температуры образца. Пик инверсии располагается на крутой кривой охлаждения,

причем найти начальную и конечную точки α — β -фазового перехода практически невозможно.

После прокаливания до 800°C базовая линия в высокотемпературной области меняет направление наклона — при уменьшении температуры образца ΔT увеличивается. Кривая, описывающая низкотемпературную область, в этом случае имеет выгнутую форму.

При нагревании до 1000°C высоко- и низкотемпературная области базовой линии кривой охлаждения выравниваются относительно гипотетического нулевого уровня и становятся прямыми.

Иное, чем глинистые минералы, влияние органического вещества на направление и величину наклона базовой линии после нагревания до относительно низких температур объясняется, по-видимому, его энергетической спецификой. Органическое вещество обладает большой удельной теплотой сгорания и широким температурным диапазоном устойчивости [5]. При прокаливании до 650°C полного удаления его не происходит, так как не все формы органических веществ окисляются при этой температуре до CO_2 . Поэтому в процессе охлаждения, несмотря на некоторое снижение температуры, реакция окисления продолжается, но интенсивность ее падает. За счет этого и получается крутая ниспадающая кривая. При прокаливании до 1000°C органическое вещество полностью удаляется, и базовая линия выравнивается (рис. 3, VI, 3).

Изучалось также влияние концентрации кварца в пробе на геометрию кривой ДТА охлаждения. В качестве стандартного минерала был взят каолинит (как оказалось в процессе анализа, загрязненный кварцем). Готовили смеси кварца определенной концентрации с каолинитом. Как видно из рис. 2 (II—VI), в высокотемпературной области наклон базовой линии кривой охлаждения после прокаливания до 650°C увеличивается с ростом концентрации кварца. После нагревания до 800°C она несколько выравнивается, но сохраняется та же закономерность, что и в предыдущем случае. И лишь после достижения максимальной температуры базовая линия для всех концентраций кварца становится практически одинаковой.

Нагревание до полного разрушения кристаллических решеток присутствующих в анализируемой пробе глинистых минералов и удаления органического вещества дает существенное преимущество при термическом определении кварца. Как отмечалось выше, вследствие идентичного состава деривата — образования при высокой температуре фазы со структурой шпинели или муллита — устраняется влияние минералогического состава исследуемых образцов. Это прежде всего сказывается в улучшении базовой линии кривой охлаждения, и даже более того, в ее, если так можно сказать, унификации. Последняя дает возможность более точно фиксировать начало и конец α — β -превращения кварца и, следовательно, грамотно выделять высоты или площади пиков инверсии.

Существенным для термического определения кварца является выбор метода расчета его содержания. Практически возможно построение калибровочной кривой функциональной зависимости количества кварца как от высоты, так и от площади пика инверсии. В обоих случаях наблюдается линейная зависимость между содержанием его в эталонных пробах и соответствующими высотами или площадями пиков, причем она сохраняется в широком диапазоне концентраций [8, 1].

Анализ дифференциальных термических кривых различных природных кварцев [4] показал, что они значительно отличаются друг от друга и по форме и высоте пиков инверсии. Некоторые образцы дают двойные или сложные пики, связанные с наличием смеси нескольких видов кварца с различной температурой превращения. Другие характеризуются несимметричными или уплощенными формами максимумов на кривых. Встречаются образцы с небольшим термическим эффектом. Форма кривой и высота пика инверсии определяются, по мнению авторов, присут-

ствием твердых растворов в кварце и наличием одностороннего давления. В этой же работе [4] иллюстрируются крайние различия в высотах пиков инверсии исследуемых образцов (данные приведены к одинаковым условиям): от 40 мм при отчетливом поглощении тепла до 2 мм при широким максимуме на термической кривой.

Из изложенного становится ясным, что высота пика инверсии далеко не всегда может служить критерием его содержания и единственный способ расчета его количества — по площади эффекта фазового превращения.

Цветков [8], проделав большое количество экспериментов, установил, что содержание кварца в породе и площадь пика соответствующей ему реакции на термограммах связаны прямолинейной зависимостью, причем точность его определения лежит в пределах 2—3%.

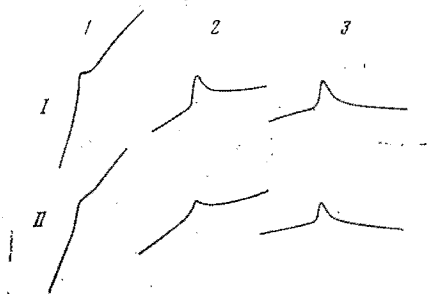


Рис. 4. Кривые ДТА охлаждения образцов дерново-сильноподзолистой почвы

I — гор. А₁ (5—10 см); II — гор. В_h (30—35 см); 1 — исходные, прокаленные до 650° С; 2 — исходные, прокаленные до 1000° С; 3 — обработанные по Мера и Джексону, прокаленные до 1000° С

В связи с тем что предложенная модификация количественного определения кварца позволяет работать с малыми навесками (~200 мг) соответственно возникла проблема вычисления площадей пиков инверсии. От применения планиметра пришлось отказаться из-за большой ошибки, вносимой этим прибором при измерении малых площадей. Наиболее приемлемым оказался способ, который заключался в следующем. Предварительно участки пиков инверсии эталонных и определяемых образцов были сфотографированы на пленку при одинаковом увеличении. Затем изображение с негативов проектировали с помощью увеличителя на кальку, пик инверсии очерчивали карандашом, вырезали и взвешивали. Основание пика инверсии проводили по начальной и конечной точкам α — β -превращения кварца.

Градуировочный график на кварц строили в координатах: по абсциссе — содержание кварца в мг действующего вещества в образце, по ординате — взвешенная площадь пика инверсии. Калибровочная кривая оставалась линейной в диапазоне концентраций от 6 до 200 мг в пробе. Наименьшее определяемое количество кварца — 3 мг.

Проверка модификации методики определения кварца была проведена на образцах дерново-подзолистых почв со вторым гумусовым горизонтом (южно-таежная подзона Западно-Сибирской низменности, Томская обл.) и гранулометрических фракциях различного размера, выделенных из этих же почв. Как видно из рис. 4, дифференциальная температура ΔT базовой линии кривых охлаждения, регистрируемых после прокаливании до 650° С увеличивается с уменьшением температуры образца. Такая закономерность выявляется как для органических, так и для минеральных горизонтов (I, II и III соответственно). Пик инверсии кварца на такого рода кривых выражен очень плохо. После прокаливании до 1000° С базовая линия выравнивается относительно нулевой линии, и пик инверсии выделяется на ней несравненно четче, чем в предыдущем случае. Все исследованные гранулометрические фракции показали еще меньший наклон базовой линии по сравнению с образцами почв.

Обработка исследуемого материала цитрат-дитионитовой вытяжкой Мера и Джексона, применяемой для удаления аморфных и слабоокристаллизованных окислов железа, еще более выравнивает базовую линию.

Воспроизводимость определения кварца лежит в пределах 0,5—1 абс. %. Например, его содержание в двух параллельных пробах, причем выполненных из различных навесок, составляет: в гор. С дерново-слабоподзолистой почвы 16,6 и 17,1% ($\Delta C = 0,5\%$); для фракции 1—5 мк, выделенной из гор. В₁ дерново-сильноподзолистой почвы, — 31,6 и 32,2% ($\Delta C = 0,6\%$).

Необходимо сделать некоторые замечания относительно режимов проведения термического определения кварца на дериватографе. Как было отмечено выше, кривая охлаждения печей не совсем линейна, что определяется их конструкцией. Также из-за некоторых индивидуальных особенностей печей — небольших трещин в керамике, неравномерности в набивке теплоизоляционного материала между нагревательным элементом и кожухом печи, плотности прилегания последнего к платформе — скорость падения температуры в обеих печах может несколько различаться. Это различие в той или иной степени скажется на величине площади пика инверсии вследствие изменения длины абсциссы. Отсюда следуют 2 вывода: 1) при записи кривой инверсии кварца необходимо соблюдать стандартные условия в охлаждении (рекомендуется подъем печи при достижении ею температуры 1000°С и опускание на платформу после охлаждения до 750°С); 2) если кривые охлаждения будут отличаться друг от друга, то следует строить калибровочные графики на кварц для каждой печи.

Немаловажным обстоятельством является то, что предварительное прокаливание образцов до температуры 1000°С с целью термического определения кварца позволяет из одной навески наряду с основной задачей — нахождением содержания кварца — проводить и полный (в смысле температурного интервала) термовесовой или же термический анализ. Для этого необходимо лишь соблюдать стандартные условия подготовки образцов и режима съемки.

Использование результатов термовесового анализа, если он проводится перед регистрацией ДТВ охлаждения, дает неоспоримое преимущество в расчете содержания кварца перед традиционным термическим методом. В первом случае отпадает необходимость в нахождении влажности и (или) потери от прокаливания, которые нужны для пересчета на абсолютно сухую и (или) прокаленную навеску. Исходные данные для такого рода пересчетов регистрируются с помощью дериватографа в виде первоначального веса образца и кривой потери веса в зависимости от температуры в печи.

Литература

1. Алексеев В. Е., Шурыгина Е. А. Содержание и распределение кварца в профилях черноземов Молдавии. Почвоведение, 1971, № 4.
2. Быстриков А. С. О природе α — β -превращения кварца. Геохимия, 1966, № 2.
3. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. «Недра», Л., 1974.
4. Кейт М. Л., Туттл О. Ф. Значение вариации точки превращения кварца. В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. Изд. иностр. лит., М., 1954.
5. Орлов Д. С., Аранбаев М. П., Аранбаева Е. В. Термографические и термовесовые методы анализа гумусовых веществ почвы. В кн.: Методы изучения минералогического состава и органического вещества почв. «Білым», Ашхабад, 1975.
6. Роде А. А. К вопросу о степени подзолистости. Тр. Почв. ин-та им. Докучаева, т. 13. Изд. АН СССР, Л., 1936.
7. Роде А. А. Подзолообразовательный процесс. Изд. АН СССР, 1937.
8. Цветков А. И. О количественном определении кварца в горных породах методом термического анализа. Докл. АН СССР, нов. сер., 1952, т. 87, № 1.

9. Шалы Р. Кварц в лесных почвах Западных Карпат. Почвоведение, 1974, № 9.
10. Schetz J. P. The detection of quartz in clay minerals by differential thermal analysis. Thermochim acta, 1976, v. 15, № 1.

Институт биологии
Коми филиала АН СССР

Дата поступления
1.IV.1977 г.

G. A. SIMONOV

THE PROCEDURE OF DETERMINING QUARTZ BY MEANS OF A DERIVATOGRAPH

Most optimal for thermal determination of quartz in soil samples is a preliminary heating them up to 1000° C, followed by the registration of a cooling curve. Removal of organic matter and destruction of crystalline lattices of clay minerals promote the straitening of the DTA basic line and increase the reproducibility and precision of the method.
