



多偶差热分析法在岩矿研究中的应用

北京大学 任磊夫

多偶差热分析系指在同一加热器（高温炉）中，用多付热电偶同时分析几个样品的差热分析方法。此法能使工作效率成倍提高，耗电量大大降低，更可贵的是能在完全相同的条件下（主要是升温条件）进行对比研究。这就有可能用已知标样与未知样品进行简易快速半定量分析，研究与对比具有不同地质成因的同一种矿物，如研究矿物的有序—无序，对比不同层位，研究变质带和蚀变带等等。

由于目前国内外生产的差热分析仪，一次只能分析一个样品，所以只能自己动手组装多偶差热分析仪。这项工作并不困难，花钱也很少，一台国产差热分析仪价值几万元，自己组装只要几百元。下面介绍的是我们自己组装的四偶差热分析仪。

一 四偶差热分析仪简介

四偶（也可以组装成二偶、三偶、五偶、六偶……）差热分析仪，可同时分析四个样品（图1）。仪器组装原理与一般差热分析仪完全相同，只是要把四付热电偶合理

地分配在同一等温线上，记录装置必须是镜式检流计（因为目前还没有四笔电位差计）。组装时要注意以下几点：

首先，四付热电偶必须分配在同一等温线上。大家知道，靠近炉壁温度高，而炉堂中心温度低（图2）。所以，四付热电偶必须均匀地分配在同一元周上。为此，我们用一直径22毫米、长150毫米的绝缘陶瓷棒（图3），在直径为7毫米的元周上均匀分布12个小孔，正中的两孔放记温热电偶。这样，要求炉堂内径为23毫米。

第二，我们是采用镍块作样品坐，因为它高温下不氧化，导热率又高，可进一步保证四付热电偶处于完全相同的加热条件下。具体作法是：取镍块作一直径22毫米、高15毫米的元柱体，在半径7毫米的元周上均匀打8个穿透孔（ $\phi=4$ 毫米），分别在各孔内放一小绝缘陶瓷管（内径2毫米，外径3.5毫米，长15毫米），以防热电偶与镍块接触而导电（图4）。把样品放入小陶瓷管中，热电偶从样品坐底孔放入小陶瓷管。为防止

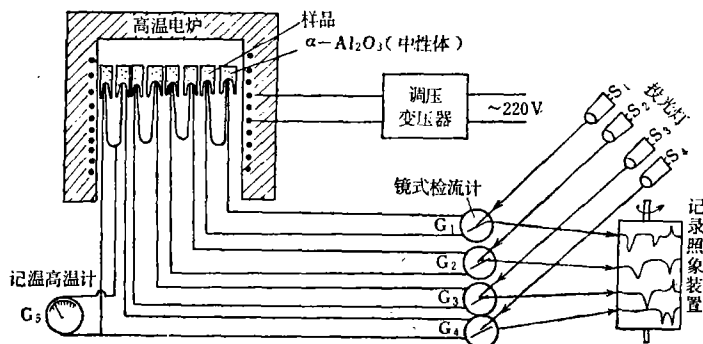


图1 四偶差热分装置示意图

样品粘结热电偶,可在热电偶头上放一个小石英玻璃管保护热电偶。

第三,必须保证热电偶的焊接质量。四付热电偶必须是材料相同,规格相同,焊接工艺相同(焊珠要一样大),以保证焊接质量。最简单的焊接方法是水银焊:用一根水银槽通一根铜导线接在调压变压器输出端的一极,将要焊接的热电偶接另一极,电压调到10伏左右,把焊接点在水银槽中打个火花就熔成一个焊珠;焊珠大小与打火花的时间长短有关。

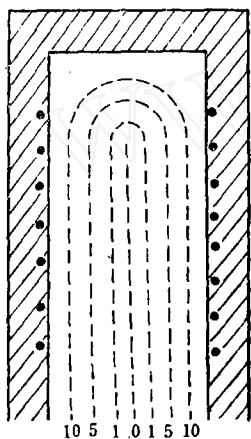


图2 炉堂内等线示意图

第四,在没有多笔电位差计的情况下,记录装置采用镜式检流计($10^{-8} \sim 10^{-9}$)三次反射增幅,照象自动记录,效果是很好的。具体组装方法都是热分析工作者所熟知,初学者可参看北京大学地化专业编的《简易微量快速差热分一书》。

仪器组装好以后,先用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (中性体)检查是否严格保持零位。如四付热电偶零位完全合格,再进一步检查其性能是否完全相同,方法是看用相同矿物称相等的重量作出的四条曲线是否完全相同(热效应的温度、峰谷的大小形状等),如完全相同,该仪器算完全合格,如不同,可通过调整电阻加以纠正。

二 四偶差热分析仪在岩矿研究中的应用

四偶差热分析仪的主要优点,一是快,二是便于进行可靠的对比研究。它一次可作四个样,使工作效率提高四倍,更主要的是,在对比研究中,在完全相同的条件下,在记温坐标的同一张记录纸上,可同时作出

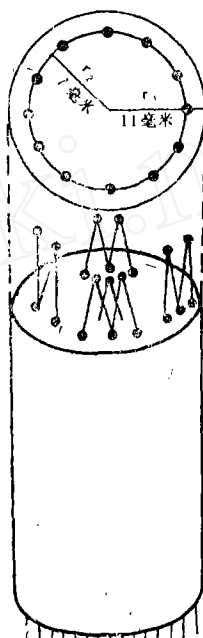


图3 热电偶绝缘陶瓷棒示意图

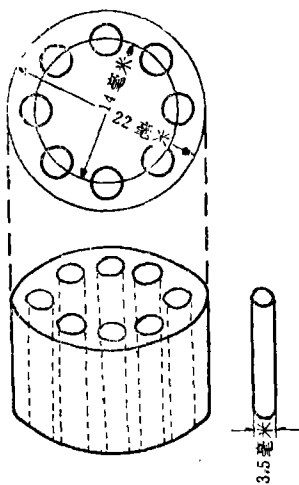


图4 样品座示意图

四条曲线进行对比。这就为简易快速定量半定量分析提供了可能(用三个已知定量标样对比一个未知样品)。同时对于研究矿物成因、有序度、划分变质带和蚀变带,也有一定意义。现举例说明如下。

1. 高岭石的有序度对比 自然界中高岭石的有序—无序与其生成过程的物理化学条件有关。土壤和现代风化壳中的高岭石一般是无序的,但随着成岩作用加深,温度压力加大,高岭石逐渐有序化。这一点已由西德鲁尔石炭纪粘土岩中高岭石的有序化,被煤的石化程度所证实。而高岭石的有序度,表现在差热曲线的吸热谷与放热峰上是有明显规律的。据报道^[1],在600℃附近的吸热谷温度愈低,无序度愈高;而温度愈高,则有序度愈高。在900℃以上的放热峰(ΔT)愈高,有序度愈高;反之,无序度增高,放热峰(ΔT)值也减低。有序度高的峰值在980℃。迪开石、珍珠陶土等高岭石族矿物随着无序度的增高,放热峰的温度可降至940℃。他把无序度粗略地划了四级:①极端无序的($dt < 530^\circ\text{C}$);②强无序的($dt = 530 \sim 555^\circ\text{C}$);③弱无序的($dt = 555 \sim 575^\circ\text{C}$);④好的有序的($dt > 575^\circ\text{C}$)。

单偶差热分析仪只能进行上述粗略的划分,但用多偶分析法,就有可能进一步划分和比较。

图5示出了我们研究过的四个样品的热谱。由图可见,这四个样品应属弱无序到有序范围,进一步可比较样品的有序度(图中四条曲线的编号自下而上分别为No1、No2、No3和No4),即 $No1 > No3 > No4$,原因是图中吸热谷的温度 $No1 > No3 > No4$;放热峰(ΔT) $No1 > No3 > No4$ 。但No2较特殊,其吸热谷的谷底是平的(570~610℃),而放热峰 ΔT 虽较大,但温度却降到940℃,因而有序度也较差。谷底宽平可能是由无序的迪开石引起的。以上有序度的分析,已被X光衍射所证实*。

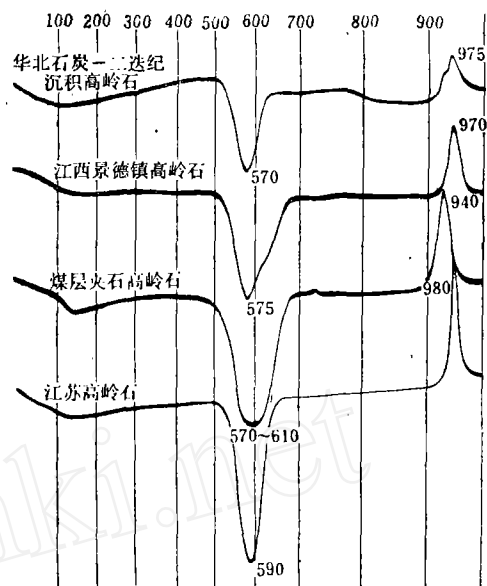


图5 不同有序度的高岭石用四偶DTA所摄的热谱 原谱 $\times 1/2$

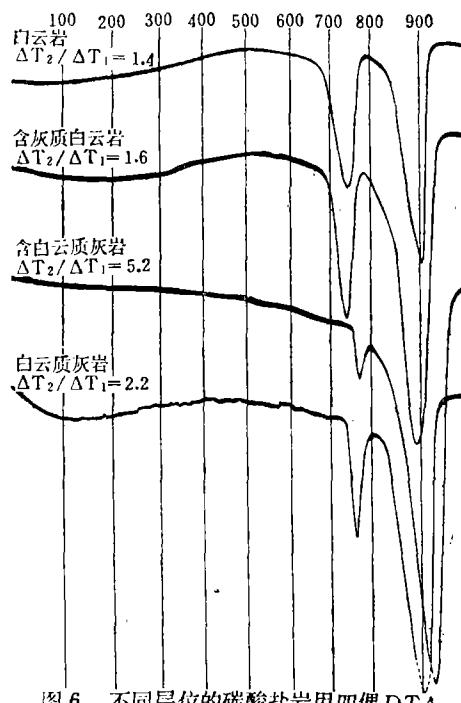
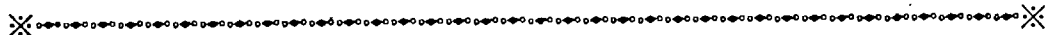


图6 不同层位的碳酸盐岩用四偶DTA所摄的热谱 原谱 $\times 1/2$

*证实高岭石的有序度的X光分析工作是崔文元同志完成的。



第一届全国包果体及成岩成矿实验学术交流会

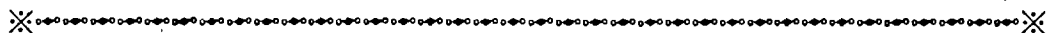
在《中共中央关于召开全国科学大会的通知》精神鼓舞下，中国科学院贵阳地球化学研究所与桂林冶金地质研究所共同主持的第一届全国包果体及成岩成矿实验学术交流会，于1977年11月18至28日在广西全州县召开。参加会议的有中国科学院、冶金部、国家地质总局、二机部和教育部系统的110个单位121名代表。

与会代表愤怒批判了“四人帮”摧残我国科技事业的滔天罪行，开展学术交流，总结经验，并提出了今后发展规划的建议和设想。

提交这次会议的论文共101篇。大部分论文讨论了我国急需矿种的矿床成因和生成条件，特别是对鞍山、宁芜和海南等地区的富铁矿，斑岩铜矿、铀矿、铬矿，以及与钨、锡、铋、钼有密切成因关系的华南花岗岩的成因，都开展了较深入的实验研究。这些论文涉及的内容也很广泛，从风化淋滤、沉积作用、热液作用，到岩浆作用，从成矿物质来源、元素迁移形式，到有用组分的沉积富集条件，从模拟实验到理论计算，都取得了可喜成果。包果体研究，包括仪器方法原理、包果体形成机理、具体成岩成矿作用的温度、压力和溶液成分等方面。这些成果对于阐明成岩成矿机理，对于揭示铁、铜等矿床的形成条件，以及找矿评价工作的开展，都具有重要意义。

会议认为，矿物包果体研究和成岩成矿实验，现已发展成为地质科学中的两个分支学科。在这方面，与国际先进水平相比，我国还有很大的差距。因此，代表们表示，一定要树雄心，立壮志，大干快上，把我国的包果体研究和成岩成矿实验搞上去，尽快地赶上和超过世界先进水平，为实现四个现代化作出贡献。为此，会议提出了今后的发展方向和奋斗目标，并建议在全国岩石、矿物、地球化学学会下设立成岩成矿实验和包果体研究两个分会，争取在三年左右后的适当时间，再召开第二次全国性的学术会议，从而把我国的成岩成矿实验和包果体研究推向一个更高的水平。

【本刊通讯员】



2. 不同层位碳酸盐的对比 我们取北京西山寒武纪四个层位，用四偶 DTA 摄谱（图6，图中四条曲线的编号自上而下分别为 Θ_1 、 Θ_2 、 Θ_3 和 Θ_4 ），从中可以清楚地看出它们的不同。因为图中第一谷 ΔT_1 反映 $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \uparrow$ 的量，第二谷 ΔT_2 反映 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$ 的量，所以， $\Delta T_2/\Delta T_1$ 的比值相对地反映着白云质的量。这就可以明显地看出不同层位白云石化的程度是不同的。若要进行更多的连续对比，就必须采用交叉对比法，以消除分析误差。所谓交叉对比，就是第一次摄1、2、3、4

等四个样品；第二次摄谱必须包括第一次所摄过的一个样品，如4、5、6、7，第三次再作7、8、9、10。这样便于通过4号样，使5、6、7与1、2、3对比，再通过7使8、9、10与4、5、6对比。余此类推。

参考文献

- (1) Werner Smykatz-kloss,
《Differential Thermal Analysis
Application and Results in mineralogy》