

АКАДЕМИЯ НАУК СССР



М. Я. Кац

НОВЫЕ МЕТОДЫ исследования минералов в гравитационном поле



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

GEOLOGICAL INSTITUTE

M. Ya. KATZ

NEW METHODS
OF MINERAL INVESTIGATION
IN THE GRAVITY FIELD

(Transactions, vol. 158)

PUBLISHING OFFICE «NAUKA»

MOSCOW 1966

М. Я. КАЦ

НОВЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ
В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

(Труды, вып. 158)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. В. Пейве* (главный редактор),
К. И. Кузнецова, В. В. Меннер, П. П. Тимофеев

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

В. Д. Шотов

EDITORIAL BOARD:

Academician *A. V. Peive* (Chief Editor),
K. I. Kuznetzova, V. V. Menner, P. P. Timofeev

RESPONSIBLE EDITOR

V. D. Shutov

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с тем, что за последние годы разработаны методы измерения плотности твердых тел с точностью до четвертого — шестого знака после запятой и разделения смесей зернистых тел по плотности до второго-третьего знака после запятой, исследования минералов в гравитационном поле по своей значимости стали на уровень наиболее точных методов изучения физических констант минералов. Практически в любом мономинеральном образце имеются различные типы зерен, обладающих существенно различной плотностью. Изменение концентрации различных дефектов структур кристаллов вызывает изменение их плотности до $\sim 0,001 \text{ г/см}^3$, а изменение концентрации микротрещин, примесей и включений (твердых, жидких, газообразных) в минералах может вызвать изменение их плотности до $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$ и более. Поэтому мономинеральные (и некоторые полиминеральные) образцы можно характеризовать статистическими параметрами плотности.

Так как разброс зерен по плотности в подавляющем большинстве природных мономинеральных образцов $\cong 0,04 \text{ г/см}^3$, то наиболее ценные сведения при изучении вещества для решения многих задач геологии и минералогии получаются в результате деления по плотности с погрешностью по крайней мере на порядок меньше. Раньше мономинеральные образцы, извлекаемые из породы, изучались микроскопическими, химическими, структурными и другими методами. Для этого породе достаточно было делить по плотности с погрешностью до нескольких единиц во втором знаке после запятой. Прямыми экспериментами в течение последних лет показано, что гораздо более перспективно изучать указанными методами разные типы зерен в мономинеральных образцах. Для этой цели необходимо делить по плотности с погрешностью лишь в третьем знаке после запятой.

Большую роль играют количественные характеристики плотности. Статистические параметры измеряемых гистограмм распределения по плотности зерен данного мономинерального образца являются его важнейшими типоморфными особенностями. Но такие измерения оказались возможными только при разработке новых методов исследования минералов в гравитационном поле. Обычные микроскопические методы позволяют определять малые примеси данного типа зерен в изучаемом образце лишь тогда, когда содержание их $\cong 1\%$. Новые методы исследования в гравитационном поле в совокупности с микроскопическими методами дают возможность во многих случаях определять эту концентрацию до $\cong 0,01\%$. Приводимые оценки относятся как к примеси другой фазы, так и к примеси другого типа зерен данной фазы. Однако указанные результаты можно получать лишь в случае, когда методика детального разделения по плотности позволяет одновременно определять и количественное соотношение разных фракций, выделенных в данном

интервале по шкале плотности. При проведении соответствующих контрольных опытов, позволяющих установить надежность определяемых количественных характеристик плотности с данной погрешностью, можно широко использовать методы математической статистики для обработки результатов исследований в гравитационном поле. Точные количественные соотношения важны как при детальном разделении по плотности, так и при определении плотности изучаемых образцов. Уменьшение почти на два порядка погрешности при массовом разделении по плотности и определении плотности может обусловить новый уровень в изучении вещества во многих геолого-минералогических исследованиях (осадочной минералогии, генетической минералогии, структурной минералогии и др.).

В работе описаны новые методы исследования минералов и пород в гравитационном поле и некоторые результаты их применения в Лаборатории минералогии осадочных пород Геологического института АН СССР. Нет сомнения в том, что эти перспективные методы будут широко использованы в геолого-минералогических лабораториях.

Автор пользуется случаем выразить благодарность В. Д. Шутову, А. Г. Коссовской, И. В. Хворовой, В. И. Муравьеву и В. А. Дрицу за прочтение рукописи и ценные советы, М. И. Корнфельду за обсуждение некоторых излагаемых вопросов, а также В. В. Баранову, Л. М. Нескверновой, Т. Г. Фалькенгоф и В. А. Сотикову за помощь в работе и подготовке рукописи к печати.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физических констант минералов лежит в основе различных методов их диагностики, типизации, изучения динамики перехода одних структур в другие и т. д. Методы обогащения или разделения минералов, выделения мономинеральных фракций из поликомпонентных образцов или разных типов зерен из мономинеральных образцов основаны на зависимости физических свойств минералов от их структуры, химического состава, наличия включений, примесей, дефектов структур и т. д. Чем точнее можно измерить данную физическую константу, тем более детальные результаты получаются в указанных исследованиях. За последние годы успешно применяют точные методы исследования плотности¹ твердых тел и жидкостей. Они получили широкое признание в физике твердого тела, минералогии, физической химии и др.

Точное исследование плотности минералов и пород может интересовать геологов и минералогов при решении различных задач. Перечислим некоторые из них.

1. Диагностика минералов, особенно в тех случаях, когда по другим константам сделать это затруднительно. Например, показатели преломления некоторых гранатов очень близки. Поэтому оптическими методами их диагностировать труднее, чем совместно по плотности и оптическими методами.

2. Выделение мономинеральных фракций из поликомпонентных образцов. Деление как поликомпонентных, так и мономинеральных образцов на фракции в узких интервалах плотности (в пределах $\Delta\rho \gtrsim 0,01 \text{ г/см}^3$ при массовых исследованиях и в пределах нескольких тысячных при отдельных прецизионных измерениях).

3. Обнаружение в зернистых мономинеральных образцах малых примесей ($\gtrsim 0,01\%$) зерен с близкой плотностью (в пределах $\Delta\rho \gtrsim 0,01 \text{ г/см}^3$ и даже менее). Выделение или обогащение этой примеси.

4. Разделение или обогащение идентичных минералов из смеси различного генезиса.

5. Выделение и количественное определение в данном мономинеральном образце по объективной характеристике — плотности — разных типов зерен. Большой экспериментальный материал показывает, что

¹ Плотность $\rho \text{ г/см}^3$ имеет простой физический смысл и непосредственно связана с рядом других констант вещества. В физической литературе как у нас, так и за рубежом используют понятие «плотность». В геологической и минералогической литературе более принято понятие «удельный вес», но часто его по-разному интерпретируют. Так как плотность воды при 4°С равна единице с точностью до шестого знака после запятой, то с той же точностью численное значение удельного веса равно численному значению плотности $\rho \text{ г/см}^3$ при температуре 4°С . Мы будем пользоваться понятием «плотность», учитывая, что в минералогии широко внедряются методы, используемые в физике твердого тела.

разные типы зерен имеются практически в любом мономинеральном образце.

6. Определение гистограмм распределения по плотности зерен мономинеральных пород, граувакк, гранитов и т. п. Это дает возможность установить для плотности данного минерала или породы типа граувакк не одну константу (среднее значение), как это делалось ранее, а несколько независимых статистических характеристик распределения.

7. Установление разброса статистических характеристик распределения по плотности зерен данного минерала различного генезиса.

8. Типизация мономинеральных образцов. Использование метода детального анализа по плотности не только в минералогии, но и при петрографических исследованиях песков, в частности при типизации мономинеральных кварцевых песков.

9. Типизация пород типа граувакк с помощью как петрографического анализа после детального разделения по плотности, так и объективных статистических характеристик плотности зерен данной породы в целом и ряда слагающих породу минералов, для которых эти характеристики уже известны с достаточной надежностью из независимых исследований, например для кварца.

10. Определение абсолютного возраста пород калий-аргоновым методом. Использование для этих измерений не всего мономинерального образца, не всех типов зерен в нем, а лишь той его части или тех типов зерен, в которых в силу ряда причин можно ожидать большую сохранность радиогенного аргона за геологические периоды времени (в частности, в тех зернах, которые меньше всего оказались изменены за счет процессов выветривания, перекристаллизации и т. п.).

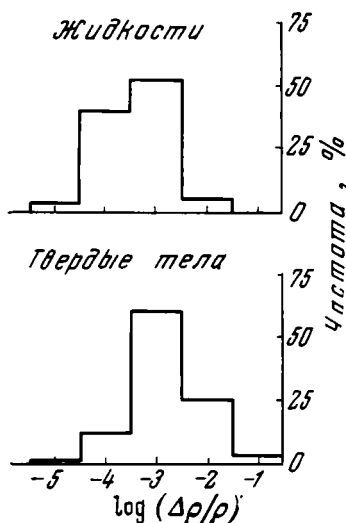
11. Оценка изменения концентрации дефектов структуры кристалла. Если известна природа дефектов структуры, то определение относительных изменений плотности кристалла является наиболее простым методом оценки изменения концентрации дефектов.

Использование указанных возможностей детального исследования плотности минералов и пород совместно с другими методами (оптическими, структурными, химическими и др.) в ряде случаев позволяет исследовать некоторые процессы, связанные с формированием осадочных пород и их постседиментационными изменениями: а) выявление источников сноса осадочных пород; б) оценка степени эпигенетического преобразования пород, динамики перекристаллизации отдельных ее компонентов; в) выявление специфики аутигенных минералов осадочных пород и их высокотемпературных аналогов в породах магматогенного происхождения и др.

Минералы — в большинстве случаев кристаллические тела. Поведение тел в гравитационном поле определяется их плотностью. Погрешности измерения плотности твердых тел и жидкостей лежат в пределах от $\sim 0,1$ до $\sim 0,000001$ г/см³. В любой структуре кристалла атомы или молекулы, или же их группы расположены в строго определенном порядке, тогда как в любой жидкости (исключая жидкие кристаллы) имеется лишь ближний порядок во взаимном расположении атомов и молекул. Кроме того, нельзя говорить о неизменности во времени относительного расположения атомов и молекул в жидкостях в той же степени, как это имеет место в кристаллах. В целом взаимное расположение атомов и молекул в жидкостях более беспорядочное, чем в кристаллах. Между тем анализ цифр, приводимых в справочниках физико-химических констант, показывает, что плотности чистых жидкостей измерены значительно более точно, чем плотности чистых твердых тел (как кристаллических, так и аморфных). Гистограммы распределения погрешностей измерения плотности показывают, что средняя относительная погрешность измерения плотности твердых тел $\sim 0,002$, а жидкостей $\sim 0,0005$

Рис. 1. Гистограммы распределения относительной погрешности измерения плотности твердых тел и жидкостей.

На оси ординат — частота случаев, когда плотность известна с погрешностью в данном интервале относительно всех измерений для данного агрегатного состояния. На оси абсцисс — погрешность измерения в логарифмической шкале $\log(\Delta\rho/\rho)$, где ρ — плотность, $\Delta\rho$ — единица плотности в том знаке после запятой, до которого указана плотность в справочнике (Hodgman, 1955—1956). Цифры 1, 2, 3, 4, 5 на оси абсцисс указывают на относительную погрешность измерения плотности соответственно в первом, втором, третьем, четвертом и пятом знаке после запятой. Обработаны все приведенные значения плотности твердых тел и жидкостей — неорганических, металлоорганических и органических (всего около 5000 сред)



(рис. 1). Это обусловлено тем, что в твердых телах имеются разнообразные дефекты структуры, спектр микротрещин, инородные включения (твердые, жидкие и газообразные) и другие нарушения. Воспроизводимость этих нарушений от опыта к опыту при росте кристаллов (или образования стекол), видимо, такова, что говорить о плотности как о константе для данного твердого тела в большинстве случаев можно лишь с точностью примерно до второго-третьего знака после запятой. В то же время «беспорядок» в жидкостях настолько воспроизводим от опыта к опыту, что можно говорить о плотности, как о константе данной жидкости, в подавляющем большинстве случаев до третьего-четвертого знака после запятой.

В литературе описаны разные методы исследования плотности минералов (см. «Определение плотности минералов»). Однако наиболее перспективными в отношении точности как при массовых, так и при отдельных прецизионных измерениях являются методы, основанные на сравнении плотностей минерала и жидкости, так как плотность жидкости, как мы видели, можно измерить с большей точностью, чем плотность твердого тела. Эти методы, применимые для зерен минералов неправильной формы, плотность которых $\geq 4 \text{ г/см}^3$, дают возможность вести измерения до четвертого-шестого знака после запятой для отдельных зерен относительно больших размеров ($\geq 1 \text{ мм}$) и до третьего-четвертого знака после запятой одновременно для многих зерен малых размеров ($\geq 0,1 \text{ мм}$).

Во всех методах сравнения плотности минерала с плотностью жидкости следует должным образом подобрать рабочую жидкость и определить для нее требуемые физико-химические константы. При вышеупомянутой точности измерения невозможно обойтись только набором жидкостей с заданной плотностью: следует иметь непрерывный спектр плотности, что достигается путем изменения температуры рабочей жидкости. Погрешность определения плотности минерала методом сравнения с плотностью жидкости в значительной степени определяется погрешностью измерения температуры flotation зерна, плотности рабочей жидкости при заданной температуре и коэффициента линейной зависимости плотности жидкости от температуры. Последнее обычно измеряют наиболее точными поплавковыми или пикнометрическими (или дифференциальными пикнометрическими) методами. Для ряда тяжелых жидкостей и их смесей с легкими растворителями ниже приведены основные необходимые физико-химические константы. В относительных измерениях плотности зерен наиболее надежные результаты получаются при работе с калиброванными реперами плотности. Исследование плотности

минерала методом сравнения с плотностью жидкости с помощью реперов особенно перспективно проводить в гравитационных градиентных трубках, конструкции которых и все детали экспериментов с ними подробно описаны ниже.

С уменьшением погрешности измерения плотности все большее значение имеет подготовка зерен к измерению. При погрешностях $\geq 10^{-3}$ г/см³ даже дробление образца до размеров зерен $\geq 0,2$ мм играет малую роль, а при погрешностях $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ г/см³ и менее часто необходимо предпринимать ряд дополнительных предосторожностей, чтобы получать воспроизводимые результаты: исследовать лишь зерна без поверхностных трещин, перед измерением дегазировать под вакуумом как зерна, так и рабочую жидкость и т. д.

Ниже приведен большой экспериментальный материал, свидетельствующий, что зерна каждого природного мономинерального образца (размер зерен 0,2—0,25 мм) имеют неодинаковые плотности. Это обусловлено процессами роста кристаллов, выветривания, перекристаллизации и т. д. Каждый мономинеральный образец имеет свою характерную гистограмму распределения зерен по плотности примерно в пределах $\Delta\rho \geq 0,04$ г/см³ в зависимости от условий формирования пород и их последующих изменений. Аналогичная же картина должна наблюдаться и в искусственных однофазных сыпучих средах. Вследствие этого наиболее перспективны новые методы исследования плотности кристаллов с погрешностью $\geq 0,001$ г/см³. Однако они еще не нашли должного отражения в соответствующих руководствах ни по физической химии или физике твердого тела, ни по геологии или минералогии. Не нашли своего должного отражения в них также и перспективы исследования плотности минералов новыми точными методами, которые, как уже указывалось, могут заинтересовать разных исследователей с различных точек зрения.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЕЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МИНЕРАЛОВ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Минералоги и геологи широко используют тяжелые жидкости для предварительной подготовки образцов к специализированным анализам. Во многих монографиях и справочниках, а также в ряде статей, опубликованных за последнее время, детально рассматриваются методы обработки минералов в тяжелых жидкостях (Бонштедт, 1939; Бонштедт-Куплетская, 1951; Колченова, 1951; Чуева, 1954; Ерофеева, 1959, и др.). Однако даже в такой специализированной литературе отсутствует ряд необходимых физико-химических констант тяжелых жидкостей, без которых затруднительно их более рациональное использование. В частности, отсутствуют или освещены недостаточно данные о вязкости тяжелых жидкостей и ее температурной зависимости, о температурной зависимости плотности тяжелых жидкостей, о плотности смесей тяжелых жидкостей с легкими в зависимости от концентрации компонентов, об изменении плотности этих смесей с течением времени в процессе работы с жидкостями или хранения их и т. д. В то же время часто приводятся качественные характеристики ряда свойств тяжелых жидкостей без достаточных экспериментальных обоснований (об этом см. Кац и Беляева, 1962).

Настоящий раздел в какой-то степени восполняет указанный выше пробел в специализированной геолого-минералогической литературе. Мы приводим результаты экспериментов по определению численных значений ряда констант тяжелых жидкостей, без которых затруднительно или невозможно детальное исследование минералов в гравитационном поле.

Температурная зависимость плотности ряда жидкостей. Плотность жидкостей определялась на стандартных пикнометрах объемом 50 мл. Пикнометры термостатировались в течение 60 мин в ультратермостате типа ТС-15М, температура в котором поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Для предотвращения случайных ошибок каждое определение плотности осуществлялось одновременно на двух пикнометрах, т. е. плотность рассчитывалась как средняя величина из двух независимых измерений. Пикнометры калибровались по дистиллированной воде. Уровень жидкости в пикнометрах подгонялся к метке по нижнему мениску. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах. В измерения вводилась поправка на плотность воздуха. Результаты измерений плотности тяжелых жидкостей (табл. 1; рис. 2—7) показывают, что в интервале температур $\sim 15\text{—}70^\circ\text{C}$ в пределах нашей средней погрешности измерений $\pm 0,0005\text{ г/см}^3$ плотность исследованных жидкостей уменьшается линейно с температурой.

Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры

Температура T , °C	Плотность ρ , г/см ³	Температура T , °C	Плотность ρ , г/см ³	Температура T , °C	Плотность ρ , г/см ³	Температура T , °C	Плотность ρ , г/см ³
<i>Жидкость Клеричи</i>		<i>Смесь йодистого метилена и диметилформамида</i>		<i>Жидкость Туле</i>		б) 2,74 вес. %	
14,2	4,2360			17,8	3,1841	18,8	2,6927
25,2	4,2195			30,8	3,1596	30,5	2,6618
34,7	4,2017	а) 2 вес. %		45,8	3,1353	40,0	2,6446
45,0	4,1885	20,1	3,1449	60,2	3,1149	49,5	2,6236
54,5	4,1695	35,2	3,1084			60,5	2,5903
65,0	4,1553	50,2	3,0710	<i>Смесь жидкости Туле и воды</i>		в) 3,65 вес. %	
		65,1	3,0330	а) 0,9 вес. %		18,8	2,6347
<i>Смесь жидкости Клеричи и воды</i>		б) 4,9 вес. %		16,0	3,1229	29,7	2,6075
а) 1,4 вес. %		20,4	2,9663	29,8	3,0982	40,8	2,5781
15,0	4,0374	35,2	2,9303	44,2	3,0797	50,6	2,5546
24,5	4,0239	50,0	2,8938	59,8	3,0549	60,4	2,5305
34,0	4,0086	65,1	2,8568	75,0	3,0275	г) 5,3 вес. %	
44,0	3,9847	в) 9,9 вес. %		б) 2,44 вес. %		20,4	2,5533
54,6	3,9770	20,3	2,6699	7,5	3,0190	29,9	2,5300
64,0	3,9634	35,1	2,6386	29,2	2,9882	40,2	2,5070
75,8	3,9464	50,3	2,6038	43,5	2,9676	50,2	2,4821
		65,3	2,5710	59,0	2,9417	60,2	2,4586
б) 2 вес. %		г) 14,3 вес. %		76,0	2,9172	д) 6 вес. %	
9,2	3,9633	20,3	2,4364	в) 3,73 вес. %		22,5	2,4958
25,2	3,9385	35,1	2,4068	7,0	2,9276	29,8	2,4775
40,8	3,9119	50,2	2,3738	19,8	2,9080	40,0	2,4547
55,0	3,8908	65,2	2,3425	35,0	2,8859	49,7	2,4310
65,0	3,8750	д) 23,7 вес. %		49,8	2,8645	60,8	2,4040
в) 5,1 вес. %		20,2	2,0657	64,5	2,8425	е) 25 вес. %	
14,0	3,6672	35,3	2,0384	75,8	2,8260	14,4	1,7591
29,0	3,6434	50,2	2,0101	<i>Бромформ</i>		29,0	1,7324
43,6	3,6223	65,2	1,9830	22,5	2,8804	44,8	1,7025
54,5	3,6073	е) 49,8 вес. %		30,1	2,8570	59,9	1,6772
64,8	3,5932	20,2	1,4661	40,2	2,8336	ж) 50 вес. %	
г) 9,7 вес. %		35,1	1,4455	50,0	2,8070	14,5	1,2649
15,8	3,2589	50,2	1,4238	60,4	2,7813	25,2	1,2518
26,1	3,2470	65,2	1,4035	70,5	2,7543	40,0	1,2315
39,0	3,2293	ж) 73,0 вес. %		<i>Смесь бромформа и спирта</i>		54,4	1,2113
54,0	3,2101	20,3	1,1740	а) 1,5 вес. %		70,8	1,1888
69,2	3,1892	35,2	1,1574	11,8	2,7991	з) 75 вес. %	
		50,2	1,1402	24,5	2,7661	16,9	0,9874
		65,2	1,1227	39,4	2,7277	25,7	0,9786
<i>Йодистый метилен</i>		<i>Диметилформамид</i>		53,5	2,6930	38,5	0,9644
20,2	3,3252	20,3	0,9494			54,0	0,9484
34,7	3,2896	35,4	0,9346			69,8	0,9305
50,3	3,2470	50,5	0,9209				
65,1	3,2071	65,5	0,9062				

Таблица 1 (окончание)

Темпера- тура T , °C	Плот- ность ρ , г/см ³	Темпера- тура T , °C	Плот- ность ρ , г/см ³	Темпера- тура T , °C	Плот- ность ρ , г/см ³	Темпера- тура T , °C	Плот- ность ρ , г/см ³
Смесь бромоформа и диметилфор- мида		в) 10,4 вес. %		Кадмиевая жидкость		Жидкость Клейна по ВТУ-3-168-58	
		20,5	2,3843				
		35,7	2,3519				
		50,5	2,3200				
а) 1,9 вес. %		65,3	2,2858	15,1	2,6288	14,2	1,5433
20,3	2,7308	г) 24,5 вес. %		25,7	2,6166	25,2	1,5390
35,5	2,6954	20,4	1,9239	40,4	2,5973	39,1	1,5307
50,6	2,6568	35,5	1,8977	54,5	2,5781	53,5	1,5214
65,5	2,6197	50,5	1,8707	69,8	2,5581	69,2	1,5085
б) 5,4 вес. %		65,5	1,8430	Смесь кадмиевой жидкости и воды		Жидкость Клейна (концентриро- ванная)	
		д) 51,1 вес. %		1,6 вес. %			
20,4	2,5722	20,1	1,4409	13,5	2,5622	14,6	2,9964
35,3	2,5390	35,3	1,4198	25,5	2,5483	24,0	2,9862
50,6	2,5029	50,3	1,3998	40,6	2,5293	39,2	2,9676
65,5	2,4679	65,4	1,3783	54,2	2,5115	54,0	2,9513
				70,0	2,4895	70,0	2,9333

Непрерывный спектр плотности. Практически при всех исследованиях минералов в тяжелых жидкостях (деление минералов, определение их плотности и пр.) важно иметь такой набор жидкостей, который обеспечивал бы непрерывный спектр плотности. Из кривых на рис. 2—7 следует, что исследованные тяжелые жидкости и их смеси с легкими компонентами дают возможность довольно простыми средствами получать непрерывный спектр плотности, включая плотность тяжелой жидкости, например при наборе тяжелых жидкостей в виде соответствующих смесей с интервалами плотности 0,1 г/см³ и изменениями их температуры в пределах $\leq 15-65^\circ$.

Термический коэффициент объемного расширения. При точных исследованиях минералов в тяжелых жидкостях необходимо знать термический коэффициент объемного расширения β рабочей жидкости в данном эксперименте. По данным, приведенным в табл. 1, были рассчитаны значения β для каждой из исследованных жидкостей $\beta = (\rho - \rho_0) / \rho_0 \cdot \Delta t$, где $(\rho - \rho_0)$ — изменение плотности исследуемой жидкости на интервале температуры Δt (табл. 2, 3; рис. 8). Погрешность указанных цифр может составлять 2—3% от абсолютной величины.

Изменение плотности смесей при изменении концентрации компонентов. Из экспериментальных данных были рассчитаны также кривые зависимости плотности смесей от концентрации легкого компонента (рис. 9—13). Из этих данных видно, что в пределах погрешности измерений для всех исследованных

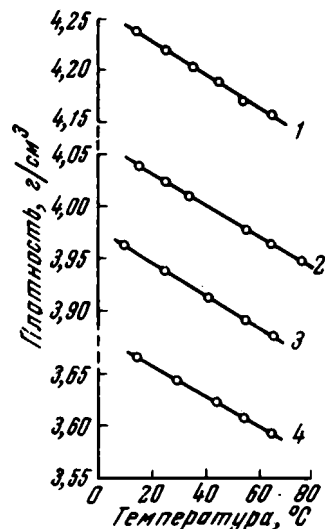


Рис. 2. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

1 — жидкость Клеричи. Смесь жидкости Клеричи и воды: 2 — 1,4 вес. %, 3 — 2 вес. %, 4 — 5,1 вес. %

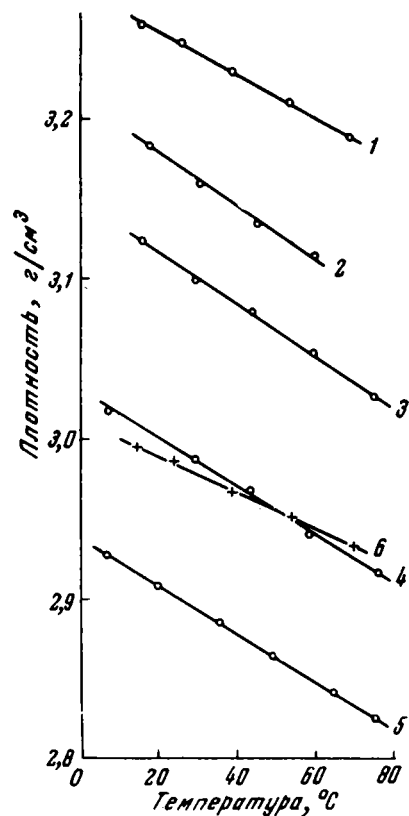


Рис. 3. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

1 — смесь жидкости Клеричи и воды (9,7 вес. %); 2 — жидкость Туле. Смесь жидкости Туле и воды: 3 — 0,9 вес. %, 4 — 2,44 вес. %, 5 — 3,73 вес. %; 6 — жидкость Клейна (кадмий боро-вольфрамовокислый, концентрированный)

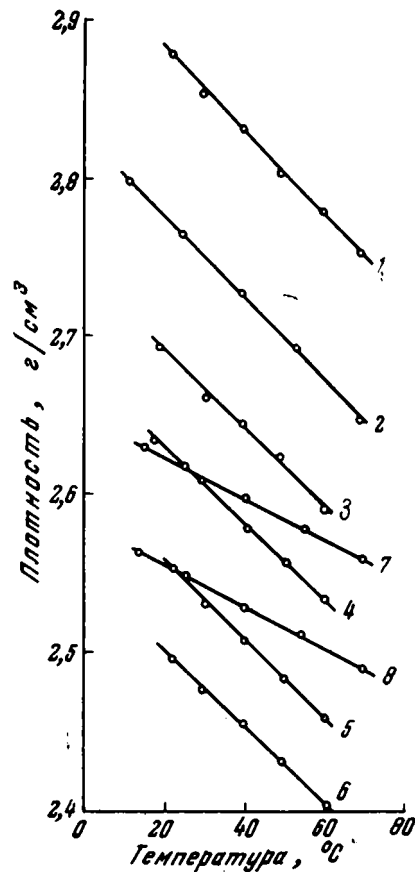


Рис. 4. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

1 — бромформ. Смесь бромформа и спирта: 2 — 1,5 вес. %, 3 — 2,74 вес. %; 4 — 3,65 вес. %, 5 — 5,3 вес. %, 6 — 6 вес. %; 7 — кадмиевая жидкость; 8 — смесь кадмиевой жидкости и воды (1,6 вес. %)

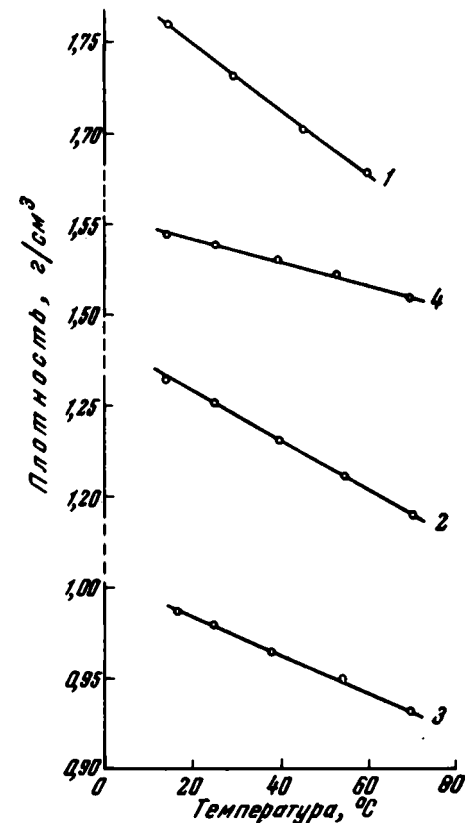


Рис. 5. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

Смесь бромформа и спирта: 1 — 25 вес. %, 2 — 50 вес. %, 3 — 75 вес. %; 4 — жидкость Клейна (кадмий боро-вольфрамовокислый, изготовленный по ВТУ-3-168-58)

Рис. 6. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

1 — йодистый метилен. Смесь йодистого метилена и диметилформамида: 2 — 2 вес. %, 3 — 4,9 вес. %, 4 — 9,9 вес. %, 5 — 14,3 вес. %, 6 — 23,7 вес. %, 7 — 49,8 вес. %, 8 — 73,0 вес. %

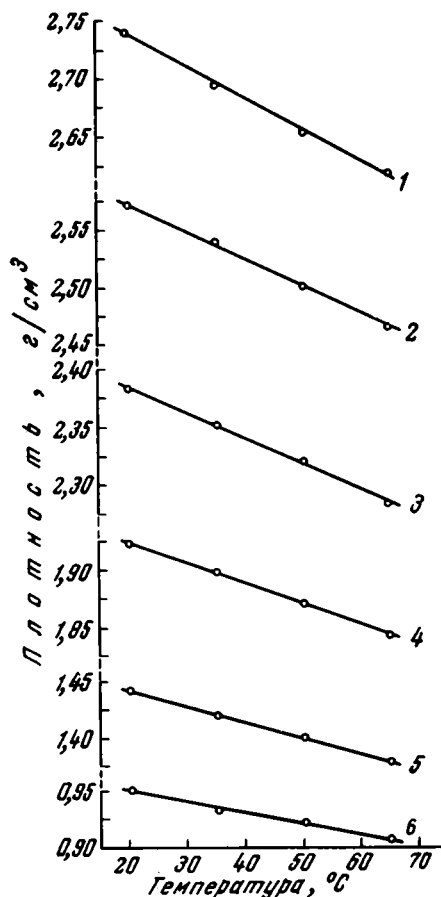
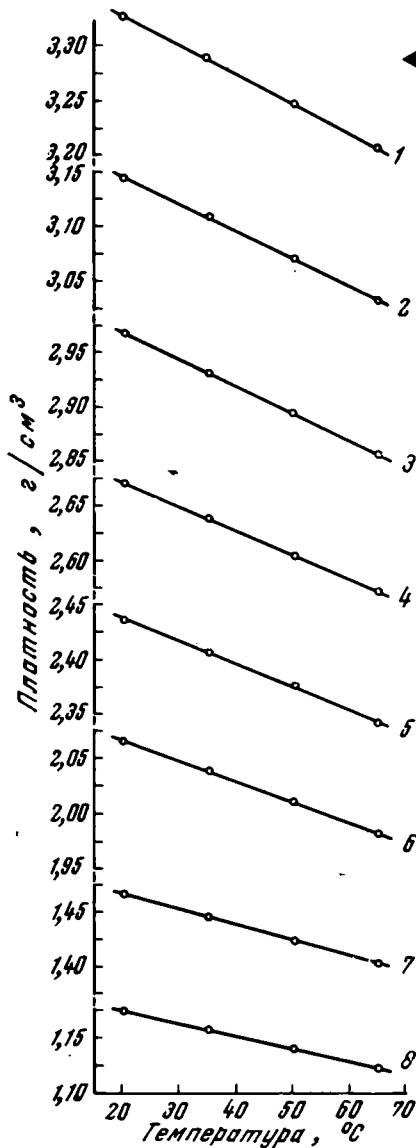


Рис. 7. Зависимость плотности тяжелых жидкостей от температуры.

Смесь бромформа и диметилформамида: 1 — 1,8 вес. %, 2 — 5,4 вес. %, 3 — 10,4 вес. %, 4 — 24,5 вес. %, 5 — 51,1 вес. %, 6 — диметилформамид

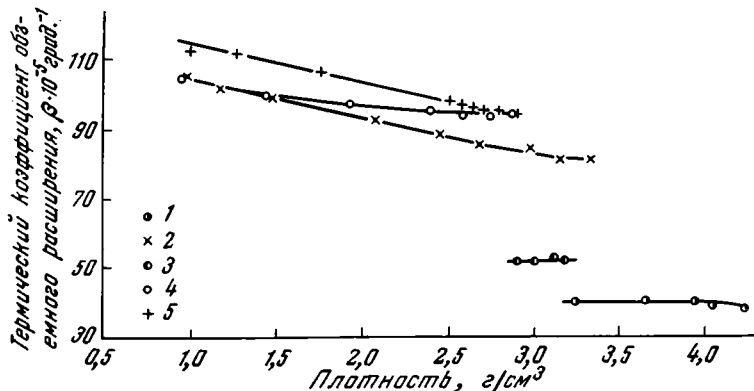


Рис. 8. Зависимость термического коэффициента объемного расширения смесей тяжелых жидкостей с соответствующими легкими растворителями от плотности смеси.

1 — жидкость Клеричи и ее смеси с водой; 2 — йодистый метилен и его смеси с диметилформамидом; 3 — жидкость Туле и ее смеси с водой; 4 — бромформ и его смеси со спиртом; 5 — бромформ и его смеси с диметилформамидом

Таблица 2

Термический коэффициент объемного расширения тяжелых жидкостей
(15—17° С)

Жидкость	Легкий ком- понент, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Термичес- кий коэф- фициент объемного расшире- ния, $\beta \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$	Жидкость	Легкий ком- понент, вес. %	Плотность ρ , г/см ³	Термичес- кий коэф- фициент объемного расшире- ния, $\beta \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$
Жидкость Клеричи	—	4,227	38	Смесь бромоформа и спирта	3,65	2,632	97
Смесь жидкости Клеричи и воды	1,4	4,030	39	То же	5,3	2,554	98
То же	2	3,945	40	» »	6	2,501	99
» »	5,1	3,657	41	» »	25	1,749	107
» »	9,7	3,254	40	» »	50	1,259	112
Йодистый метилен	—	3,326	82	» »	75	0,984	113
Смесь йодистого метилена и диме- тилформамида . .	2	3,145	82	Смесь бромоформа и диметилформа- мида	1,8	2,732	94
То же	4,9	2,967	85	То же	5,4	2,573	94
» »	9,9	2,671	86	» »	10,4	2,385	96
» »	14,3	2,437	89	» »	24,5	1,925	97
» »	23,7	2,066	93	» »	51,1	1,441	100
» »	49,8	1,466	99	Кадмиевая жид- кость	—	2,623	51
» »	73,0	1,174	102	Смесь кадмиевой жидкости и воды	1,6	2,555	52
Диметилформамид	100,0	0,9497	105	Жидкость Клейна (кадмий боро-воль- фрамовоокислый, изготовленный по ВТУ-3-168-58) . .	—	1,542	42
Жидкость Туле	—	3,180	52	То же, концент- рированная . . .	—	2,990	39
Смесь жидкости Туле и воды . . .	0,9	3,117	53				
То же	2,44	3,002	52				
» »	3,73	2,908	52				
Бромоформ . . .	—	2,887	95				
Смесь бромоформа и спирта	1,5	2,778	96				
То же	2,74	2,690	96				

Таблица 3

Термический коэффициент объемного расширения тяжелых жидкостей

Жидкость	Плотность ρ , г/см ³ (или уд. вес)	Интервал температур Δt , °С	Термический коэффициент объемного расширения, $\beta \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$	По данным
Смесь: 115,7 г бромоформа, 170 капель гексонола + 149 капель пентола (использовалась для исследования LiF)	2,694	~3 (вблизи 27° С)	95	Johnston, Hut- chison, 1940
Бромистый этилен (использо- валась для исследования NaCl)	2,17820 ₄ ²⁰	~3 (вблизи 27° С) 18—20	95 94,1	Johnston, Hut- chison, 1940 * Hacskaylo, Gro- etzinger, 1952
1,3 дибромпропан (использо- валась для исследования KCl)	2,1691 ₄ ²⁴	24,5—29,5	97	Johnston, Hut- chison, 1942 **

* Для коэффициента в зависимости плотности бромистого этилена от температуры авторы приводят величину $(2,49 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3/\text{град}$.

** Для коэффициента в зависимости плотности 1,3 дибромпропана от температуры авторы приводят величину $(2,11 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3/\text{град}$.

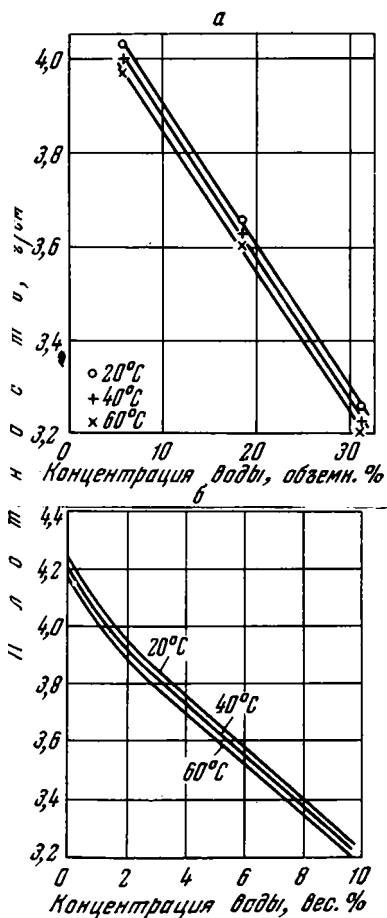


Рис. 9. Зависимость плотности смеси жидкости Клеричи и воды при различных температурах от концентрации воды:

а — в объемных %, б — в весовых %

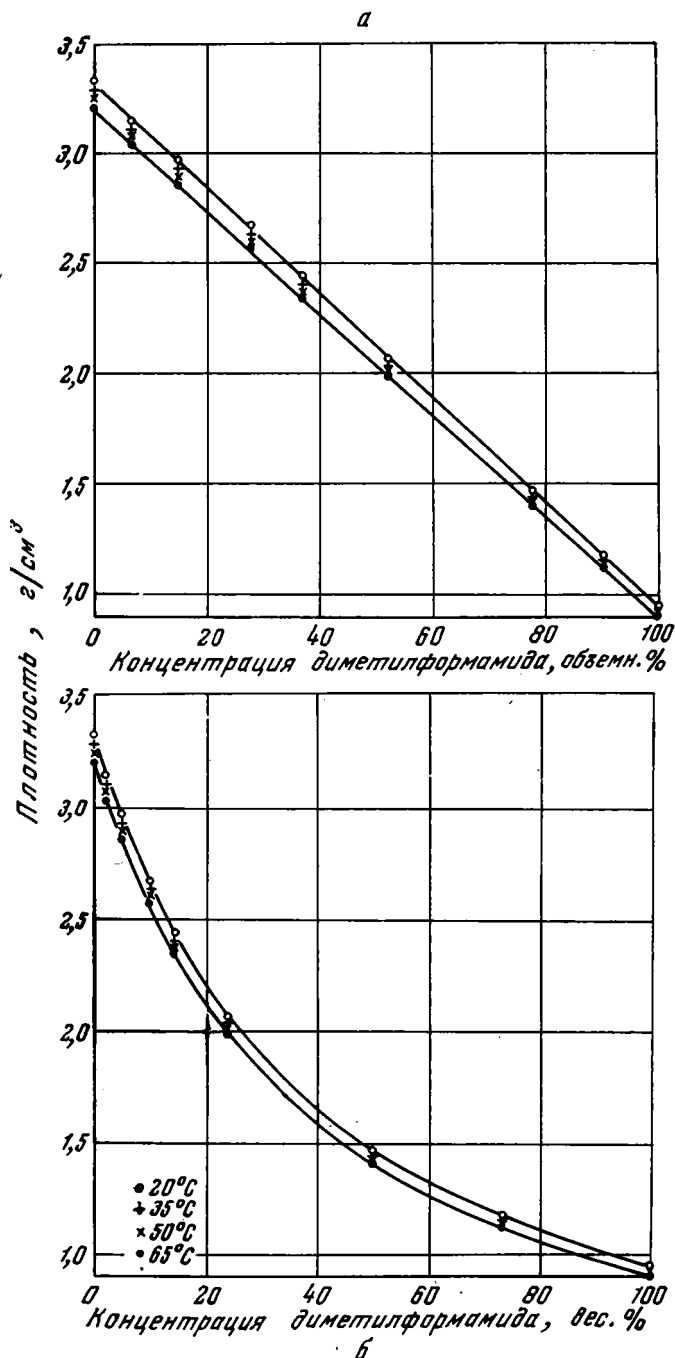


Рис. 10. Зависимость плотности смеси йодистого метилена и диметилформамида при различных температурах от концентрации диметилформамида:

а — в объемных %, б — в весовых %

Изменение плотности смесей в течение одного месяца

Жидкость	Легкий компонент, вес. %	Изменение плотности $\Delta\rho$, г/см ³	Жидкость	Легкий компонент, вес. %	Изменение плотности $\Delta\rho$, г/см ³
Смесь жидкости Клери-чи и воды	2	+0,008	Смесь бромоформа и спирта	5,3	+0,006
То же	9,7	+0,004	То же	6	+0,008
Смесь йодистого метилэна и диметилформамида (средние величины) . .	~5	+0,003	» »	23,2	+0,004
Смесь жидкости Туле и воды	0,9	+0,001	Смесь бромоформа и диметилформамида (средние величины)	~5	-0,0004
То же	3,73	+0,004			

смесей плотность изменяется линейно с изменением объемной концентрации компонентов. Мы приводим кривые не только для объемной, но и для весовой концентрации компонентов, так как вес смешиваемых

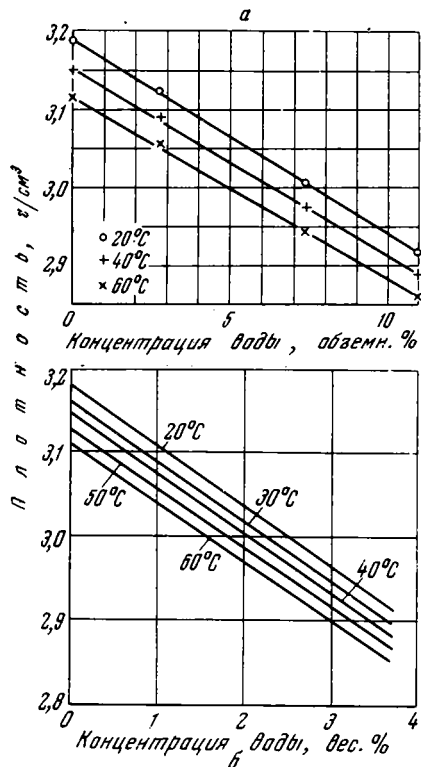


Рис. 11. Зависимость плотности смеси жидкости Туле и воды при различных температурах от концентрации воды:

а — в объемных %, б — в весовых %

компонентов, как правило, может быть измерен с большей точностью, чем объем, что в ряде случаев может оказаться очень полезным при необходимости составления смеси со строго заданной плотностью. Характер зависимости плотности от концентрации компонентов смеси не изменяется с изменением температуры, и с увеличением температуры кривые смещаются вниз пропорционально изменению температуры (рис. 9—13). Это значит, что при промежуточных температурах соответствующие зависимости можно определять линейной интерполяцией.

Изменение плотности смесей с течением времени. Некоторые исследованные тяжелые жидкости представляли собой смесь тяжелого и легкого компонентов. Если компоненты смеси имеют разное давление паров, то их концентрации в смеси с течением времени в процессе работы с жидкостью или хранения ее (в негерметично закрытых сосудах) меняются, в связи с чем меняются также и ее свойства (плотность, вязкость и т. д.). Для ряда смесей были произведены контрольные измерения плотности через несколько месяцев их хранения

(во флаконах с притертыми пробками) после основных измерений плотности (рис. 14). В табл. 4 приведены скорости увеличения плотности всех исследованных смесей, рассчитанные по графикам на рис. 14. Эти цифры могут служить лишь для оценки явления, а не для точного ко-

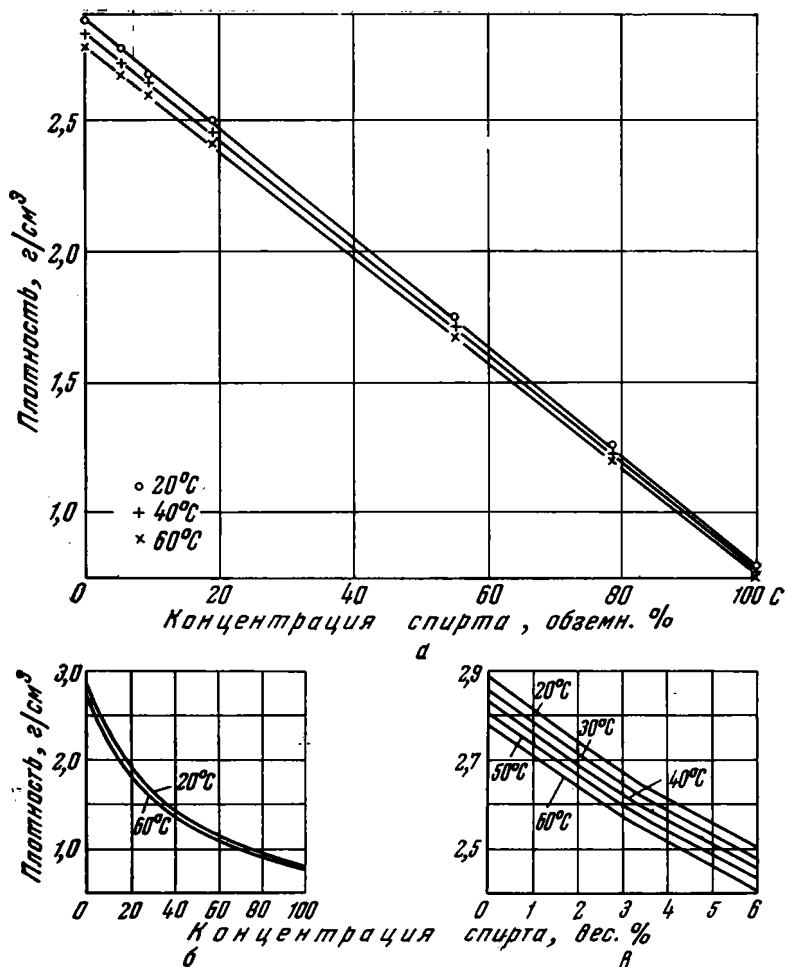


Рис. 12. Зависимость плотности смеси бромформа и спирта при различных температурах от концентрации спирта:

а — в объемных %, б и в — в весовых %

личественного учета его. Скорость этого процесса в основном определяется различием давлений паров компонентов и удельных теплот парообразования, но зависит также от ряда условий экспериментов — от поверхности испарения, концентрации легкого компонента, температуры окружающей среды, соотношения объемов жидкости и газа в сосуде, где хранится жидкость и т. д. Все факторы учесть и рассчитать затруднительно.

Для уменьшения скорости этого процесса необходимо подбирать к каждой тяжелой жидкости такой растворитель в виде легкой жидкости, чтобы компоненты смеси имели бы по возможности более близкие значения давлений паров и теплот парообразования.

В некоторых работах (Meyrowitz, Cuttitta, Hickling, 1959; Cuttitta, Meyrowitz, Levin, 1960; Meyrowitz, Cuttitta, Levin, 1960; Hickling, Cuttitta, Meyrowitz, 1961) предложено использовать в качестве растворителей для бромформа и йодистого метилена диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и двунормальный раствор диметилформамида $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, исходя из того, что у них близкие давления паров (табл. 5). В контрольных опытах

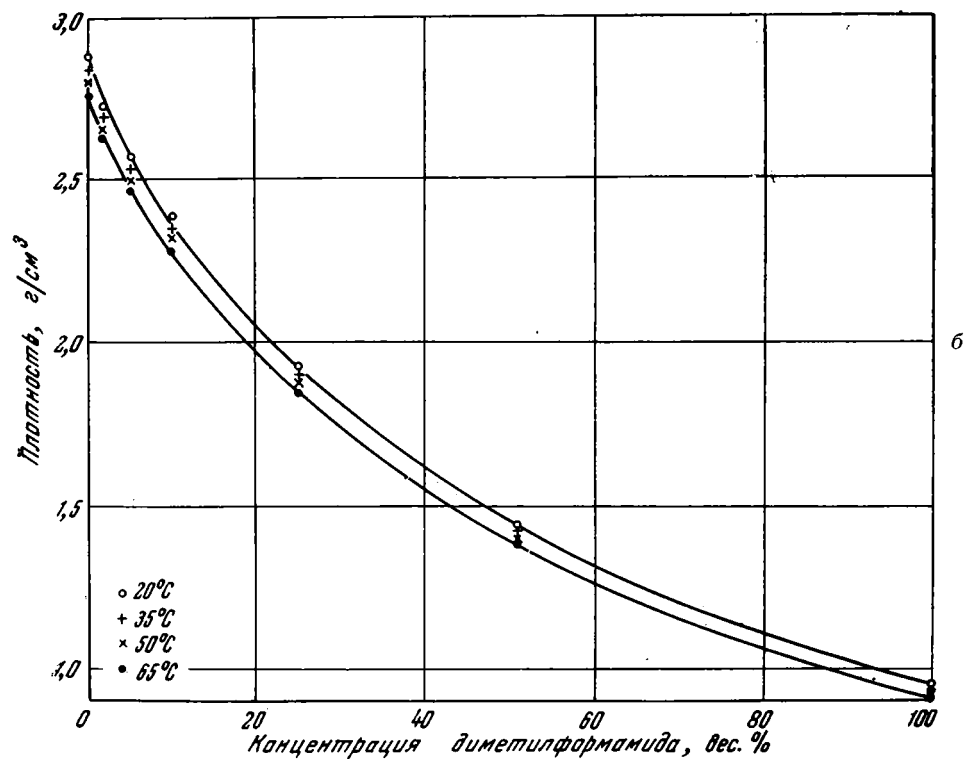
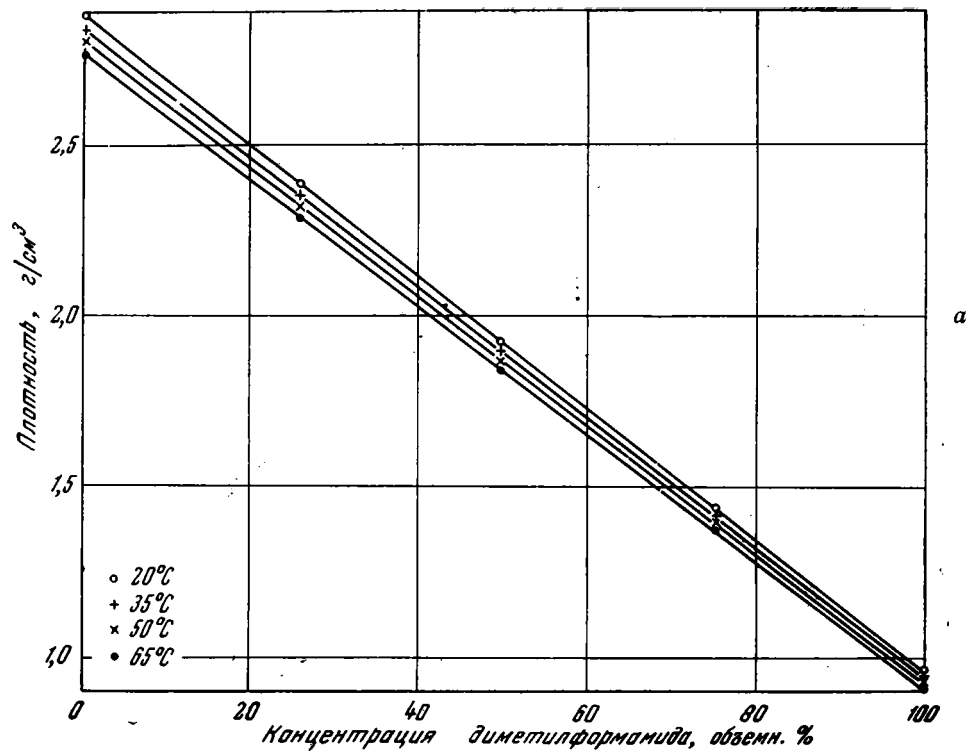


Рис. 13. Зависимость плотности смеси бромформа и диметилформамида при различных температурах от концентрации диметилформамида:

а — в объемных %, б — в весовых %

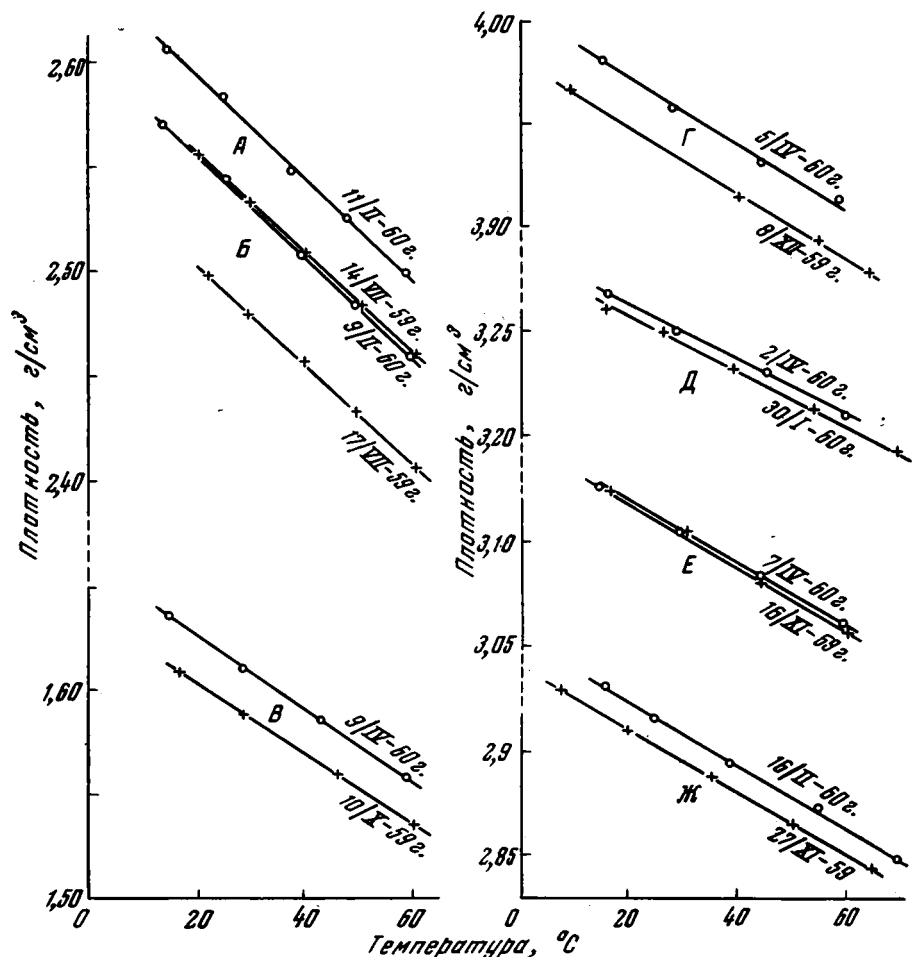


Рис. 14. Изменение плотности смесей тяжелых и легких жидкостей с течением времени. Смесью бромформа и спирта: А — 5,3 вес. %, Б — 6 вес. %, В — 23,2 вес. %. Смесью жидкости Клеричин и воды: Г — 2 вес. %, Д — 9,7 вес. %. Смесью жидкости Туле и воды: Е — 0,9 вес. %, Ж — 3,73 вес. %

с диметилформамидом (табл. 4) измерялись плотности до и после использования смесей для разделения минералов (Meyrowitz, Cuttitta, Levin, 1960; Hickling, Cuttitta, Meyrowitz, 1961). Из данных, приведенных в табл. 5, рассчитанные средние скорости изменения плотности смесей (табл. 4). Проведенные в нашей лаборатории эксперименты по делению минералов в смесях бромформа и диметилформамида, а также йодистого метилена и диметилформамида подтвердили, что плотность этих жидкостей действительно очень мало изменяется в процессе работы.

Температурная зависимость вязкости тяжелых жидкостей. Вязкость жидкостей определялась на вискозиметрах типа ВК системы Пинкевича с диаметром капилляров 0,8—1 мм. Вискозиметры калибровались по дистиллированной воде. Термостатирование вискозиметров осуществлялось в течение 30 мин или более в специальном стеклянном сосуде, температура в котором поддерживалась постоянной при помощи ультратермостата типа ТС-15М с точностью $\pm 0,1^\circ$ (рис. 15). Время истечения жидкости определялось секундомером с точностью до 0,1 сек. Каждое измерение производили три—пять раз и затем рассчитывали среднее значение времени истечения. Эти экспериментальные данные вместе с калибровочными для воды позволяли рассчитывать кинематическую

Изменение плотности смесей с течением времени (по литературным данным)

Жидкость	Плотность до использования смеси для разделения минералов ρ , г/см ³	Изменение плотности $\Delta\rho$, г/см ³	Число разделений минералов, проведенных с данной жидкостью
Смесь бромформа и диметилформамида (продолжительность работы три месяца)	2,5584 (27° С)	-0,0024 **	30—40
	2,6000 (27° С)	-0,0046	30—40
	2,6866 (26,5° С)	+0,0017	30—40
	2,5804 (27° С)	-0,0065	30—40
	2,6460 (28° С)	-0,0011	30—40
Смесь йодистого метилена и диметилформамида (продолжительность работы один месяц) *	2,85	+0,02	16 (~10 г)
	2,91	+0,03	12
	2,94	+0,03	14
	3,06	+0,03	12
	3,07	+0,01	15
	3,15	+0,02	15

* После разделения смесь выдерживалась еще шесть месяцев.

** Второй раз измерялось при 28° С.

вязкость каждой жидкости при заданной температуре¹. Для всех исследованных жидкостей заранее определялась температурная зависимость плотности (рис. 2—7). Из значений кинематической вязкости и плотности определялась вязкость жидкости при данной температуре по следующей конечной формуле (Физический практикум, 1962):

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{t}{t_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0},$$

где η_0 , ρ_0 , t_0 — соответственно вязкость, плотность и время истечения в вискозиметре эталонной жидкости (дистиллированной воды); η , ρ , t — те же величины для исследуемой жидкости.

Значения t_0 , t , ρ измерялись, а η_0 и ρ_0 брались из справочника (Кэй и Лэби, 1962). Для разных тяжелых жидкостей закономерность изменения вязкости с температурой различна, и при увеличении температуры от 15 до 70° вязкость исследованных жидкостей уменьшается в три — восемь раз (табл. 6; рис. 16—19)². Точность приводимых цифр составляет ~1% от абсолютной величины.

При исследовании плотности минералов часто имеют дело с движением частиц в тяжелых жидкостях. Особенности движения частиц в жидкости определяются не вязкостью, а кинематической

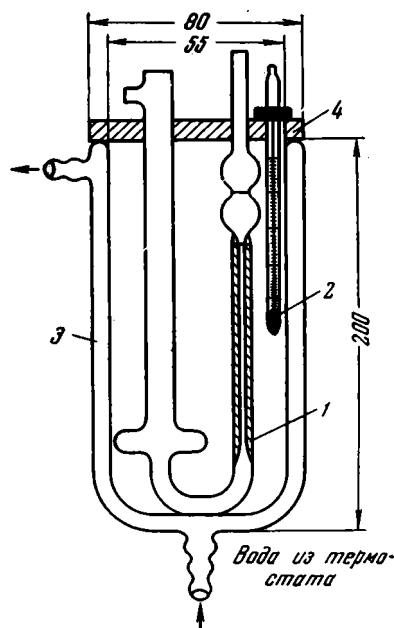


Рис. 15. Схема установки для измерения вязкости жидкостей.

1 — вискозиметр; 2 — термометр; 3 — стеклянный сосуд для термостатирования вискозиметров; 4 — крышка

¹ Кинематической вязкостью называется отношение η/ρ , где η — вязкость, ρ — плотность; в системе CGS измеряется в стоксах.

² Анализ экспериментальных данных показывает, что температурная зависимость вязкости хорошо описывается экспонентой: $\eta = A \cdot \exp(-B/T)$, где A и B — постоянные, T — температура по шкале Кельвина.

вязкостью ее. Температурная зависимость кинематической вязкости, рассчитанная из экспериментальных данных, для различных жидкостей неодинакова и при увеличении температуры от 15 до 70° она уменьшается в четыре—десять раз (табл. 6; рис. 20—23).

Температурная зависимость показателя преломления тяжелых жидкостей. При наблюдении за движением или равновесным положением прозрачных зерен минералов не в поляризованном свете полезно знать показатель преломления жидкости при данных условиях эксперимента, ибо в этих случаях качество видимости зерен определяется разностью показателей преломления зерна и жидкости.

Наличие кривых зависимости показателя преломления смеси от температуры и концентрации компонентов может облегчить постановку исследований минералов по плотности, так как дает возможность быстро качественно оценивать концентрацию компонентов в рабочей жидкости, т. е. ее плотность. Показатели

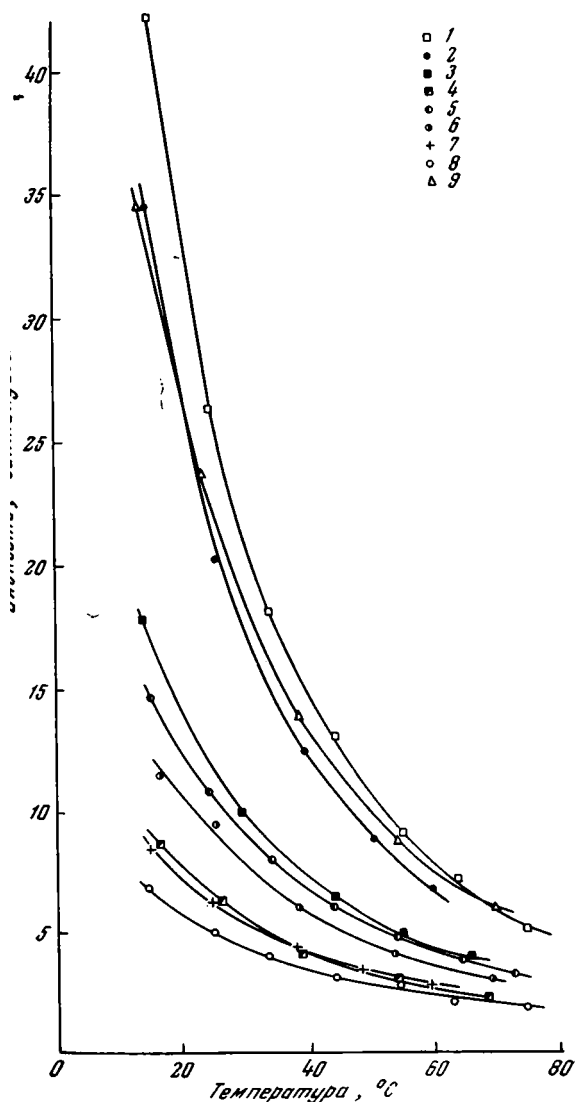


Рис. 16. Зависимость вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

Смесь жидкости Клеричи и воды: 1 — 1,4 вес. %, 2 — 2 вес. %, 3 — 5,1 вес. %, 4 — 9,7 вес. %, 5 — жидкость Туле. Смесь жидкости Туле и воды: 6 — 0,9 вес. %, 7 — 2,44 вес. %, 8 — 3,73 вес. %; 9 — жидкость Клейна (концентрированная)

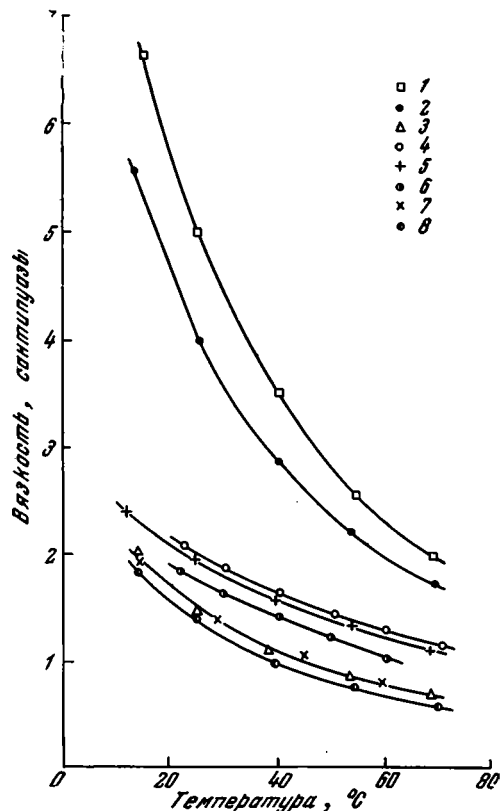


Рис. 17. Зависимость вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — кадмиевая жидкость; 2 — смесь кадмиевой жидкости и воды (1,6 вес. %); 3 — жидкость Клейна (кадмий боро-вольфрамовоокислый, изготовленный по ВТУ-3-168-58); 4 — бромформ. Смесь бромформа и спирта: 5 — 1,5 вес. %, 6 — 6 вес. %, 7 — 25 вес. %, 8 — 50 вес. %

Зависимость вязкости тяжелых жидкостей от температуры

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз
<i>Смесь жидкости Клерици и воды</i>			б) 4,9 вес. %			<i>Смесь жидкости Туле и воды</i>			в) 6 вес. %		
а) 1,4 вес. %			20,5	0,83	2,47	а) 0,9 вес. %			22,6	0,742	1,85
15,1	10,5	42,3	35,2	0,68	1,98	16,7	3,64	11,4	29,7	0,600	1,64
24,9	6,54	26,3	49,5	0,56	1,61	25,7	2,74	8,50	40,1	0,581	1,43
34,0	4,52	18,1	64,8	0,46	1,32	38,5	1,93	5,96	49,6	0,512	1,25
44,0	3,25	13,0	в) 9,9 вес. %			53,8	1,35	4,12	60,1	0,449	1,08
54,5	2,30	9,2	20,2	0,86	2,30	69,0	0,99	3,01	г) 25 вес. %		
63,5	1,79	7,1	35,1	0,69	1,82	б) 2,4 вес. %			14,8	1,092	1,91
74,4	1,34	5,3	50,1	0,57	1,48	15,4	2,88	8,48	29,4	0,798	1,38
б) 2 вес. %			64,7	0,47	1,21	24,8	2,11	6,33	45,0	0,624	1,06
14,7	8,71	34,4	г) 14,3 вес. %			38,2	1,50	4,46	59,5	0,490	0,82
26,0	5,28	20,8	20,2	0,86	2,10	48,4	1,19	3,52	д) 50 вес. %		
39,7	3,18	12,5	35,0	0,70	1,69	59,2	0,96	2,82	14,2	1,453	1,84
50,0	2,25	8,9	49,8	0,57	1,36	в) 3,7 вес. %			25,0	1,122	1,40
59,5	1,74	6,8	64,5	0,47	1,11	15,0	2,35	6,84	39,5	0,828	1,02
в) 5,1 вес. %			д) 23,7 вес. %			25,1	1,74	5,04	54,4	0,626	0,75
14,5	4,85	17,8	20,1	0,86	1,78	34,2	1,39	4,02	70,0	0,491	0,58
29,5	2,75	10,0	35,1	0,69	1,41	44,6	1,11	3,18	<i>Смесь бромоформа и диметилформа- мида</i>		
44,0	1,80	6,5	49,5	0,57	1,11	54,6	0,92	2,86	а) 1,9 вес. %		
54,8	1,32	4,75	64,4	0,47	0,93	63,2	0,79	2,26	20,3	0,82	2,23
64,4	1,08	3,87	е) 49,8 вес. %			74,2	0,66	1,85	35,5	0,69	1,82
г) 9,7 вес. %			20,3	0,87	1,27	<i>Бромоформ</i>			50,6	0,55	1,45
16,7	2,66	8,67	35,0	0,71	1,03	22,7	0,710	2,04	65,5	0,47	1,23
26,3	1,93	6,28	50,1	0,59	0,84	30,5	0,654	1,87	б) 5,4 вес. %		
38,8	1,29	4,18	64,7	0,49	0,68	40,6	0,584	1,65	20,4	0,94	2,43
54,0	0,95	3,31	ж) 73,0 вес. %			50,9	0,508	1,42	35,3	0,77	1,95
68,8	0,71	2,25	20,2	0,88	1,03	60,1	0,453	1,26	50,6	0,63	1,58
<i>Йодистый метилен</i>			35,0	0,73	0,84	70,8	0,402	1,11	65,5	0,52	1,28
20,2	0,84	2,78	49,6	0,62	0,70	<i>Смесь бромоформа и спирта</i>			в) 10,4 вес. %		
34,7	0,67	2,23	64,7	0,51	0,57	а) 1,5 вес. %			20,5	1,06	2,47
49,8	0,55	1,80	<i>Жидкость Туле</i>			12,0	0,852	2,38	35,7	0,87	2,05
64,7	0,46	1,49	15,5	4,60	14,7	24,8	0,713	1,97	50,5	0,65	1,50
<i>Смесь йодистого метилена и диме- тилформамида</i>			24,7	3,40	10,8	39,7	0,578	1,58	65,3	0,52	1,20
а) 2 вес. %			34,4	2,55	8,05	53,8	0,501	1,35	г) 24,5 вес. %		
20,1	0,85	2,68	44,1	1,92	6,02	68,7	0,412	1,09	20,4	1,11	2,13
35,1	0,69	2,13	54,0	1,55	4,84	б) 5,3 вес. %			35,5	0,86	1,64
49,5	0,57	1,75	64,4	1,24	3,85	20,5	0,758	1,94	50,5	0,69	1,29
64,5	0,47	1,42	72,5	1,04	3,21	30,3	0,660	1,67	65,5	0,55	1,02
						40,6	0,564	1,42			
						50,7	0,500	1,24			
						60,5	0,448	1,10			

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Кинемати- ческая вяз- кость ν , $\text{см}^2/\text{сек}$	Вязкость η , спз
д) 51,1 вес. %			Кадмиевая жидкость			40,1	1,14	2,87	Жидкость Клейна (изготовлена по ВТУ-3-168-58)		
20,1	1,03	1,49	15,1	2,51	6,62	54,2	0,89	2,24			
35,3	0,83	1,18	25,0	1,87	4,89	69,2	0,69	1,72			
50,3	0,67	0,95	40,0	1,34	3,51	Жидкость Клейна (концентрирован- ная)			14,0	1,32	2,03
65,4	0,57	0,78	54,5	0,99	2,55				25,0	0,97	1,49
Диметилформамид			68,8	0,77	1,97				38,5	0,73	1,12
20,3	0,94	0,90	Смесь кадмиевой жидкости и воды 1,6 вес. %			14,2	11,5	34,5	53,5	0,57	0,87
35,4	0,80	0,75				23,5	7,9	23,8	68,7	0,45	0,68
50,5	0,66	0,61				38,6	4,68	13,9			
65,5	0,54	0,49	13,7	2,17	5,57	54,0	3,01	8,88			
			25,5	1,57	3,99	69,3	2,08	6,1			

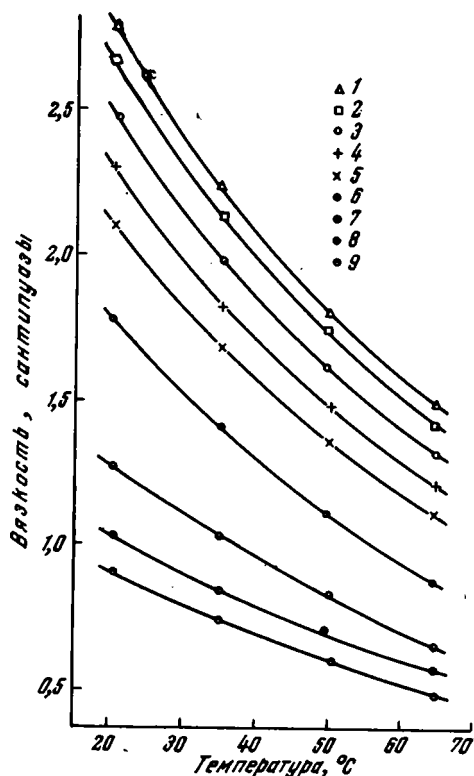


Рис. 18. Зависимость вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — йодистый метилен. Смесь йодистого метилена и диметилформамида: 2 — 2 вес. %, 3 — 4,9 вес. %, 4 — 9,9 вес. %, 5 — 14,3 вес. %, 6 — 23,7 вес. %, 7 — 49,8 вес. %, 8 — 73,0 вес. %; 9 — диметилформамид

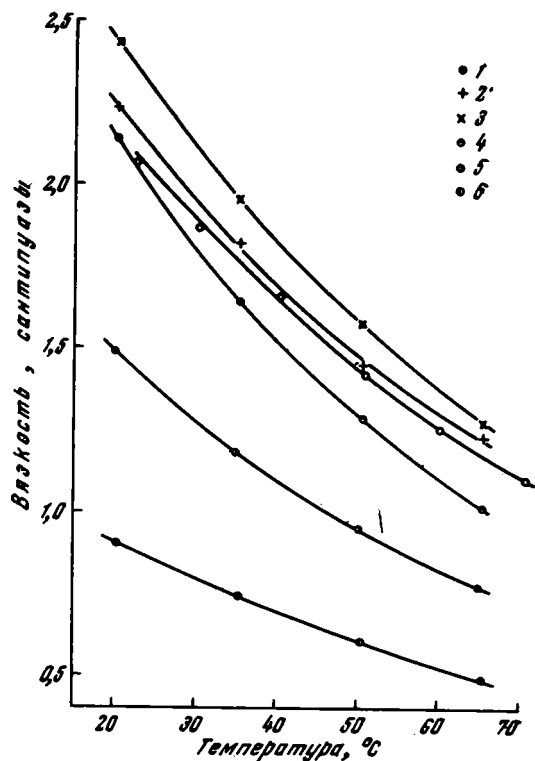


Рис. 19. Зависимость вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — бромформ. Смесь бромформы и диметилформамида: 2 — 1,9 вес. %, 3 — 5,4 вес. %, 4 — 24,5 вес. %, 5 — 51,1 вес. %; 6 — диметилформамид

Таблица 7

Зависимость показателя преломления тяжелых жидкостей от температуры

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления
<i>Смесь йодистого метилена и диметилформамида</i>		г) 23,7 вес. %		<i>Смесь бромформы и диметилформамида</i>		г) 24,5 вес. %	
а) 4,9 вес. %		20,0	1,564	а) 1,9 вес. %		20,4	1,514
49,5	1,669	35,1	1,556	35,5	1,577	35,5	1,505
65,0	1,661	49,9	1,549	50,6	1,569	50,5	1,497
		65,0	1,542	65,5	1,561	65,5	1,489
б) 9,9 вес. %		д) 49,8 вес. %		б) 5,4 вес. %		д) 51,1 вес. %	
20,3	1,645	20,2	1,489	20,4	1,569	20,1	1,472
35,1	1,637	35,1	1,480	35,3	1,562	35,3	1,465
50,1	1,629	50,1	1,472	50,6	1,554	50,3	1,458
65,0	1,624	65,1	1,465	65,5	1,546	65,4	1,451
в) 14,3 вес. %		е) 73,0 вес. %		в) 10,4 вес. %		<i>Диметилформамид</i>	
20,2	1,613	20,2	1,456	20,5	1,553	20,3	1,430
35,0	1,605	35,1	1,448	35,7	1,544	35,4	1,424
50,0	1,597	50,0	1,441	50,5	1,535	50,5	1,418
65,1	1,590	65,1	1,435	65,3	1,527	65,5	1,411

Таблица 8

Плотность и вязкость тяжелых жидкостей при различных температурах

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ пз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ пз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ пз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ пз}$
<i>Бромформ</i>			б) 6 вес. %			г) 50 вес. %			<i>Смесь жидкостей Туле и воды</i>		
15	2,900	23,5	15	2,513	20,0	15	1,266	18,0	а) 0,9 вес. %		
20	2,887	21,8	20	2,501	18,8	20	1,259	15,8	15	3,125	119
25	2,873	20,1	25	2,488	17,6	25	1,252	14,0	20	3,117	105
30	2,860	18,8	30	2,477	16,4	30	1,245	12,4	25	3,109	92,0
40	2,834	16,5	40	2,453	14,3	40	1,231	9,8	30	3,101	79,5
50	2,807	14,6	50	2,430	12,4	50	1,217	8,2	40	3,085	58,0
60	2,781	12,9	60	2,406	10,4	60	1,203	7,0	50	3,068	44,5
<i>Смесь бромформы и спирта</i>			в) 25 вес. %			<i>Жидкость Туле</i>			60	3,052	36,5
а) 1,5 вес. %			15	1,758	18,8	15	3,189	150	б) 2,44 вес. %		
15	2,791	22,8	20	1,749	16,7	20	3,180	126	15	3,010	86,0
20	2,778	21,0	25	1,740	15,0	25	3,171	107	20	3,002	73,0
25	2,765	19,5	30	1,731	13,5	30	3,163	91,5	25	2,994	63,0
30	2,752	18,0	40	1,712	11,5	40	3,146	68,0	30	2,986	53,5
40	2,726	15,6	50	1,694	9,8	50	3,129	52,0	40	2,972	42,0
50	2,700	14,0	60	1,675	8,0	60	3,112	42,5	50	2,956	34,0
60	2,675	12,2							60	2,941	28,0

Таблица 8 (окончание)

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ лз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ лз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ лз}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, 10^3 \text{ лз}$			
в) 3,73 вес. %			30	3,929	175	Кадмиевая жидкость			Жидкость Клейна (концентрирован- ная)					
15	2,916	68,0	40	3,913	122									
20	2,908	58,5	50	3,898	89									
25	2,901	51,5	60	3,882	68									
30	2,894	44,0	в) 5,1 вес. %			15	2,630	66,6	15	2,996	336			
40	2,879	35,0	15	3,664	175	20	2,623	57,8	20	2,990	275			
50	2,864	29,0	20	3,657	145	25	2,617	50,0	25	2,984	225			
60	2,849	25,0	25	3,650	120	30	2,610	44,3	30	2,978	190			
Смесь жидкости Клерици и воды			30	3,643	98,5	40	2,597	35,0	40	2,967	133			
			40	3,628	72,5	50	2,584	28,4	50	2,956	99			
			50	3,613	55,0	60	2,571	23,0	60	2,945	75			
			60	3,599	43,5	Смесь кадмиевой жидкости и воды 1,6 вес. %			Жидкость Клейна (по ВТУ-3-168-58)					
г) 9,7 вес. %			15	2,562	54,0							15	1,545	19,6
15	3,260	92	20	2,555	47,0							20	1,542	17,0
20	3,264	78	25	2,548	40,6							25	1,538	15,0
25	3,247	66	30	2,542	35,4	30	1,535	13,2	40	1,528	10,8			
30	3,240	56	40	2,528	28,6	40	1,522	9,2	50	1,522	9,2			
40	3,227	42	50	2,515	23,6	60	2,502	19,7	60	1,515	7,9			
50	3,214	32												
60	3,201	27												
б) 2 вес. %														
15	3,953	340												
20	3,945	285												
25	3,937	220												

Таблица 9

Плотность, вязкость и показатель преломления тяжелых жидкостей при различных температурах

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{спз}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{спз}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{спз}$	Показатель преломления
Йодистый метилен				30	3,1210	2,31	—	в) 9,9 вес. %			
20	3,3258	2,79	—	35	3,1089	2,13	—	20	2,6706	2,31	1,6445
25	3,3135	2,60	—	50	3,0715	1,74	—	25	2,6600	2,14	1,6421
30	3,3011	2,41	—	65	3,0333	1,41	—	30	2,6494	1,98	1,6397
35	3,2888	2,22	—	б) 4,9 вес. %				35	2,6388	1,82	1,6372
50	3,2478	1,79	—	20	2,9673	2,49	—	50	2,6045	1,48	1,6285
65	3,2074	1,48	—	25	2,9553	2,32	—	65	2,5717	1,20	1,6540
Смесь йодистого метилена и диметилформамида				30	2,9434	2,15	—	г) 14,3 вес. %			
а) 2 вес. %				35	2,9314	1,99	—	20	2,4369	2,11	1,6134
20	3,1452	2,68	—	50	2,8938	1,59	1,6687	25	2,4270	1,97	1,6105
25	3,1331	2,49	—	65	2,8570	1,31	1,6606	30	2,4170	1,83	1,6076
								35	2,4070	1,69	1,6047
								50	2,3742	1,35	1,5964
								65	2,3429	1,12	1,5899

Таблица 9 (окончание)

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{сПз}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{сПз}$	Показатель преломления	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$	Вязкость $\eta, \text{сПз}$	Показатель преломления
д) 23,7 вес. %				Диметилформамид				в) 10,4 вес. %			
20	2,0661	1,78	1,5640	20	0,9497	0,906	1,4306	20	2,3854	2,48	1,5534
25	2,0571	1,65	1,5614	25	0,9448	0,853	1,4285	25	2,3748	2,34	1,5503
30	2,0480	1,53	1,5588	30	0,9399	0,801	1,4264	30	2,3641	2,20	1,5471
35	2,0390	1,41	1,5561	35	0,9350	0,749	1,4242	35	2,3534	2,07	1,5439
50	2,0105	1,12	1,5485	50	0,9214	0,612	1,4180	50	2,3211	1,51	1,5355
65	1,9834	0,94	1,5414	65	0,9067	0,495	1,4113	65	2,2864	1,20	1,5275
е) 49,8 вес. %				Смесь бромоформа и диметилформамида				г) 24,5 вес. %			
				а) 1,9 вес. %							
20	1,4664	1,28	1,4887	20	2,7318	2,24	1,5831	20	1,9246	2,14	1,5137
25	1,4595	1,19	1,4858	25	2,7201	2,10	1,5811	25	1,9160	1,97	1,5110
30	1,4526	1,11	1,4828	30	2,7084	1,96	1,5791	30	1,9073	1,81	1,5082
35	1,4456	1,03	1,4798	35	2,6966	1,83	1,5771	35	1,8986	1,65	1,5054
50	1,4241	0,84	1,4723	50	2,6583	1,46	1,5692	50	1,8716	1,30	1,4975
65	1,4038	0,67	1,4656	65	2,6209	1,23	1,5615	65	1,8439	1,03	1,4898
ж) 73,0 вес. %				б) 5,4 вес. %				д) 51,1 вес. %			
20	1,1743	1,03	1,4558	20	2,5731	2,44	1,5694	20	1,4410	1,49	1,4725
25	1,1688	0,96	1,4510	25	2,5620	2,28	1,5670	25	1,4341	1,39	1,4701
30	1,1632	0,90	1,4462	30	2,5509	2,12	1,5645	30	1,4272	1,29	1,4677
35	1,1576	0,84	1,4415	35	2,5397	1,96	1,5620	35	1,4202	1,19	1,4653
50	1,1404	0,69	1,4415	50	2,5043	1,59	1,5538	50	1,4002	0,95	1,4581
65	1,1229	0,56	1,4352	65	2,4691	1,29	1,5467	65	1,3789	0,79	1,4517

Таблица 10

Критические точки и давление паров жидкостей, используемых при исследовании минералов

Жидкость	Точка плавления $T_1, ^\circ\text{C}$	Точка кипения $T_2, ^\circ\text{C}$	Давление паров, мм рт. ст.					По данным
			20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	
Йодистый метилен	5,2—5,7	180 (разрушается)	34,7	56,4	—	—	—	Cuttitta и др., 1960; Hodgman, 1955—1956; Meyrowitz и др., 1960
Бромоформ	6—8	149,5	5	9	14	23	36	Кэй и Лэби, 1962; Hodgman, 1955—1956
Диметилформамид	—61	153	2,7	5,0	—	—	—	Meyrowitz и др., 1960, Hickling и др., 1961
Диметил-сульфоксид	18,4	189	0,37	0,79	—	—	—	Cuttitta и др., 1960; Meyrowitz и др., 1959
Ацетон	—95	56,5	184,8	282,7	421,6	612,6	—	Кэй и Лэби, 1962; Hodgman, 1955—1956
Спирт этиловый	—114	78,4	43,9	78,8	135,3	222,2	352,7	
Вода	0	100	17,5	31,8	55,3	—	149,4	Кэй и Лэби, 1962

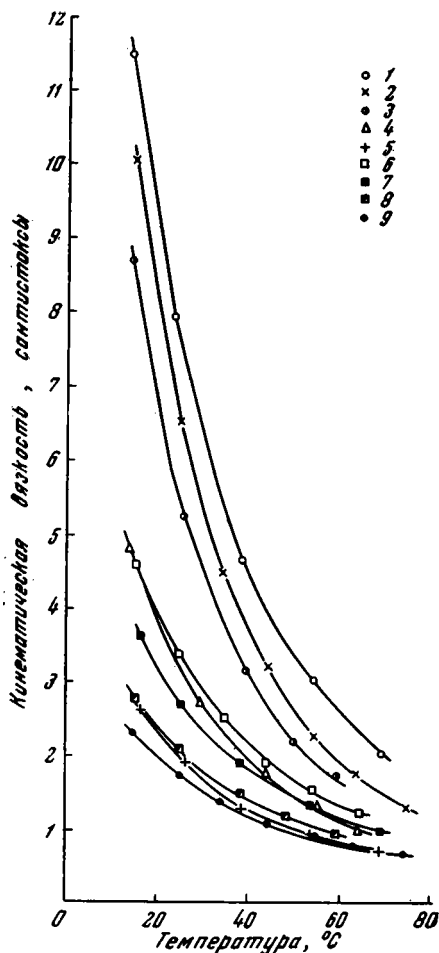


Рис. 20. Зависимость кинематической вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — жидкость Клейна (кадмий боро-вольфрам-овокислый, концентрированный). Смесь жидкости Клеричи и воды: 2 — 1,4 вес. %, 3 — 2 вес. %, 4 — 5,1 вес. %, 5 — 9,7 вес. %; 6 — жидкость Туле. Смесь жидкости Туле и воды: 7 — 0,9 вес. %, 8 — 2,44 вес. %, 9 — 3,73 вес. %

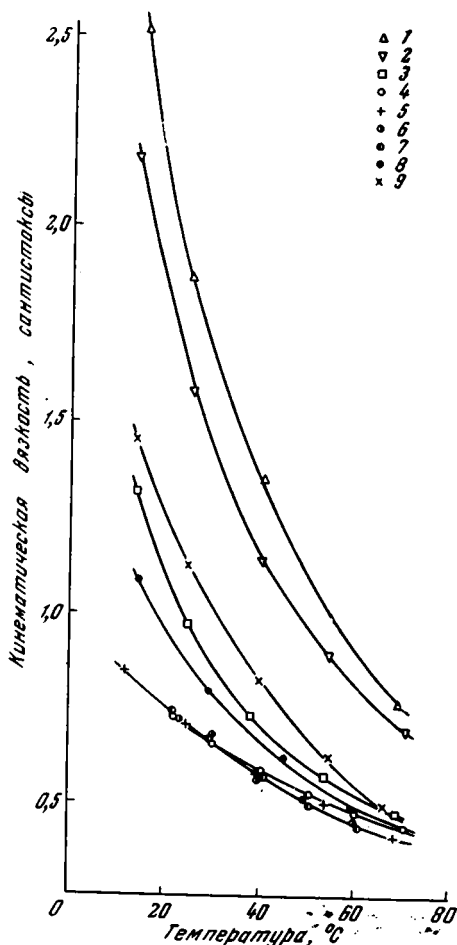


Рис. 21. Зависимость кинематической вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — кадмиевая жидкость; 2 — смесь кадмиевых жидкостей и воды (1,6 вес. %); 3 — жидкость Клейна (кадмий боро-вольфрам-овокислый, изготовленный по ВТУ-3-168-58); 4 — бромформ. Смесь бромформа и спирта: 5 — 1,5 вес. %, 6 — 5,3 вес. %, 7 — 6 вес. %, 8 — 25 вес. %, 9 — 50 вес. %

преломления для белого света определялись на рефрактометре типа ИРФ-22. Результаты измерений приведены в табл. 7 и на рис. 24—27. Погрешность приводимых цифр менее $\pm 0,001$.

Плотность, вязкость и показатель преломления тяжелых жидкостей при различных температурах. Из приведенных выше экспериментальных данных для ряда опорных температур были рассчитаны плотность, вязкость и показатели преломления исследованных смесей (табл. 8, 9). При промежуточных температурах соответствующие величины можно рассчитывать путем линейной интерполяции, так как эти константы в малом интервале ($5-10^\circ$) с достаточной точностью являются линейными функциями температуры.

При фиксированной температуре данная тяжелая жидкость обладает вполне определенными значениями плотности, вязкости и показателя

преломления. Если для этой жидкости известна одна из трех констант, то по табл. 8 можно определить остальные две константы. Поскольку точность измерения этих констант и их зависимость от температуры различны, то естественно, что такой косвенный метод приемлем только для оценки, а не для точного определения данной константы.

Некоторые свойства диметилформамида — растворителя бромформа и йодистого метилена. В настоящем разделе мы не останавливаемся на некоторых свойствах тяжелых и легких жидкостей, с помощью которых обычно при массовых анализах в минералогических лабораториях получают смеси с заданной плотностью, так как эти сведения имеются в ряде вышеуказанных монографий. Остановимся лишь на свойствах диметилформамида, который не описан в этих работах и который, на наш взгляд, является хорошим растворителем для бромформа и йодистого метилена, так как давления их паров близки и поэтому состав смеси мало изменяется с течением времени (см. табл. 5). Стабильность состава смеси играет большую роль при деталь-

ном исследовании плотности минералов. Диметилформамид, ацетон и вода растворяются в любых пропорциях. Соответственно минералы, обработанные в смеси йодистого метилена или бромформа с диметилформамидом, отмывать можно, например, ацетоном. Ядовитость диметилформамида не является проблемой: «Вследствие низкого давления паров использование его менее опасно, чем многих обычных органических растворителей»¹. (Hickling, Cuttitta, Meyrowitz,

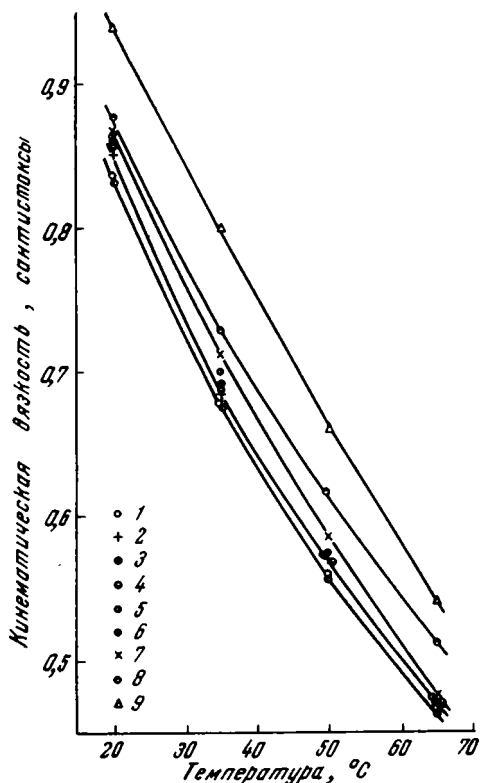


Рис. 22. Зависимость кинематической вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — йодистый метилен. Смесь йодистого метилена и диметилформамида: 2 — 2 вес. %, 3 — 4,9 вес. %, 4 — 9,9 вес. %, 5 — 14,3 вес. %, 6 — 23,7 вес. %, 7 — 49,8 вес. %, 8 — 73,0 вес. %; 9 — диметилформамид

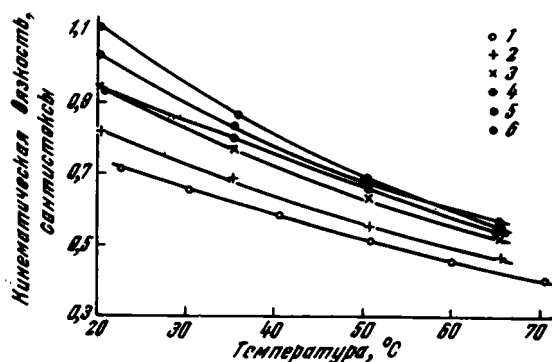


Рис. 23. Зависимость кинематической вязкости тяжелых жидкостей от температуры.

1 — бромформ. Смесь бромформа и диметилформамида: 2 — 1,9 вес. %, 3 — 5,4 вес. %, 4 — 24,5 вес. %, 5 — 51,1 вес. %; 6 — диметилформамид

¹ Однако работать с диметилформамидом, как и со многими другими органическими растворителями, следует только в резиновых перчатках в вытяжном шкафу, так как его пары ядовиты. При случайном попадании диметилформамида на кожу следует сразу же тщательно промыть это место водой.

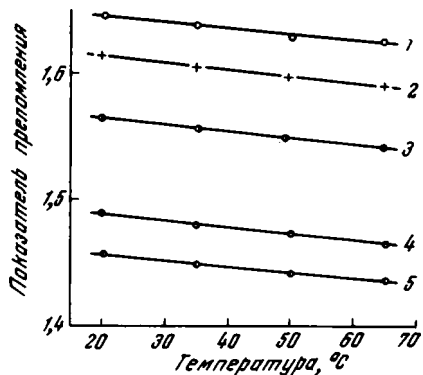


Рис. 24. Зависимость показателя преломления смесей йодистого метилена и диметилформамида от температуры.

Диметилформамид: 1 — 9,9 вес. %, 2 — 14,3 вес. %, 3 — 23,7 вес. %, 4 — 49,8 вес. %, 5 — 73,0 вес. %

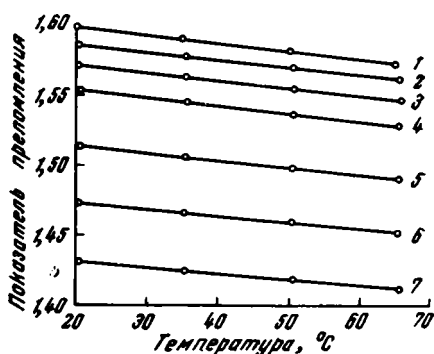


Рис. 25. Зависимость показателя преломления бромформа и его смесей с диметилформамидом от температуры.

1 — бромформ. Смесь бромформа и диметилформамида: 2 — 1,9 вес. %, 3 — 5,4 вес. %, 4 — 10,4 вес. %, 5 — 24,5 вес. %, 6 — 51,1 вес. %; 7 — диметилформамид

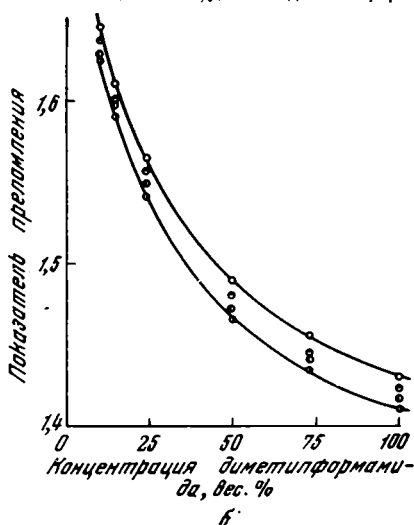
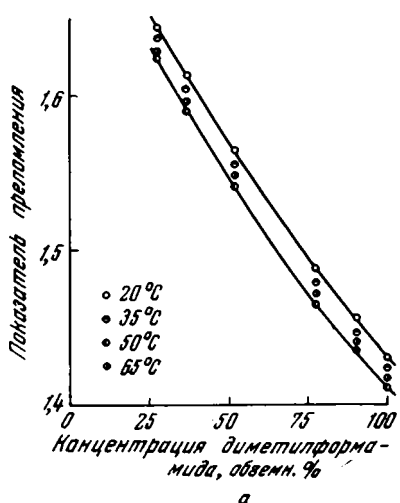


Рис. 26. Зависимость показателя преломления смеси йодистого метилена и диметилформамида от концентрации диметилформамида:

а — в объемных %, б — в весовых %

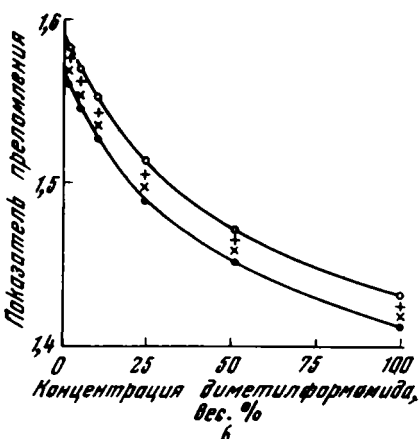
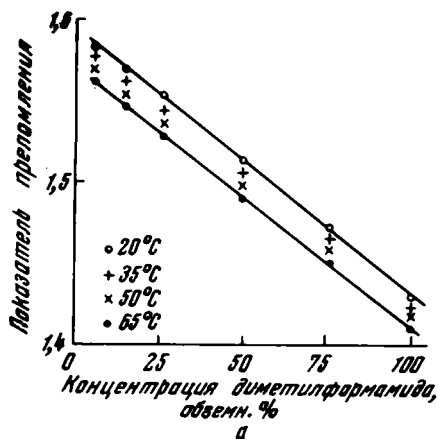


Рис. 27. Зависимость показателя преломления смеси бромформа и диметилформамида от концентрации диметилформамида:

а — в объемных %, б — в весовых %

1961, стр. 1280). Смесь йодистого метилена с диметилформамидом в контакте с медной проволокой или стружкой не краснеет даже при длительном хранении (за семь месяцев становится лишь бледно-желтой) в противоположность смесям йодистого метилена с другими растворителями. Незначительное потемнение вначале прозрачного раствора после длительного использования наблюдается также и у смеси бромформа с диметилформамидом (но значительно меньше, чем у раствора бромформа с диметилсульфоксидом). Йодистый метилен и бромформ регенерируются из смеси с диметилформамидом большим количеством воды, также как и в случаях, когда растворителем является спирт. Другие свойства диметилформамида и его смесей с йодистым метиленом и бромформом были приведены выше (табл. 1—7, 9, 10).

В табл. 10 приведены точки плавления и кипения, а также давление паров жидкостей, используемых при исследовании минералов в гравитационном поле (по литературным данным).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Все методы измерения плотности минералов с точки зрения их основного принципа можно разделить на две группы.

Методы, основанные на сравнении плотности минерала с плотностью жидкости (все флотационные методы и, в частности, метод «тонет-всплывает», метод гравитационной градиентной трубки и др.). Ими можно определять плотность минералов до $\sim 4,0 \text{ г/см}^3$ (плотность наиболее тяжелой жидкости Клеричи¹ $\sim 4,2 \text{ г/см}^3$). Около 70% всех известных минералов можно исследовать этими методами (Петров, 1949; Кобранова, 1962). Все они в той или иной степени (и тем больше, чем точнее метод) зависят от физико-химических констант тяжелых жидкостей и их смесей с соответствующим более легким растворителем.

Методы, основанные на измерении веса и объема образца (пикнометрические методы, методы гидростатического взвешивания, метод взвешивания образца и оптического определения его объема и др.). Ими можно определять независимо от численного значения плотность любого минерала.

Все методы определения плотности минералов с точки зрения задач, которые ими в принципе решаются, можно разделить на следующие группы.

1. Определение среднего значения плотности сравнительно большой навески (примерно от десятков миллиграмм до десятков грамм и более) независимо от численного значения плотности минерала. Эту задачу можно решать любыми методами, в основе которых лежит измерение веса и объема образца. Для минералов с плотностью $\leq 4 \text{ г/см}^3$ эту задачу можно решать также и методами, основанными на сравнении плотности минерала с плотностью жидкости. Например, с помощью пикнометров плотность измеряют с точностью от $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$ до $\sim 0,0001 \text{ г/см}^3$. Погрешность зависит от веса образца, конструкции пикнометра и, в частности, диаметра горлышка (в стандартных пикнометрах $\sim 7 \text{ мм}$, в нестандартных $\leq 1 \text{ мм}$), от размера зерен и степени их дегазации, точности термостатирования пикнометров, степени идентичности техники калибровки и измерения или от дифференциальности метода и т. д. В методах, основанных на сравнении плотности минерала с плотностью жидкости, точность измерения составляет от $\sim 0,1$ до $\sim 0,00001 \text{ г/см}^3$ и даже точнее в зависимости от размера зерен, конструкции прибора, техники подготовки зерен к измерению и самого измерения, от точности калибровочных данных для рабочих жидкостей, реперов и прибора и т. п.

¹ В последнее время доказано, что в минералогических исследованиях можно использовать и более тяжелую жидкость Клеричи для исследования минералов с большей плотностью (Давидич и Еременко, 1964).

2. Определение плотности $\leq 4 \text{ г/см}^3$ отдельных зерен минералов неправильной формы размером $\geq 0,1 \text{ мм}$. Обычные методы «тонет-всплывает», широко распространенные в минералогических лабораториях, дают возможность проводить измерения плотности до первого или второго знака после запятой. Более точные методы (флотационные и основанные на различных конструкциях гравитационных градиентных трубок), широко распространенные в физических лабораториях, дают возможность проводить эти измерения с точностью от $\sim 0,001$ до $\sim 0,000001 \text{ г/см}^3$ в зависимости от конструкции прибора, техники подготовки зерен к измерению и самого измерения, точности калибровки прибора и реперов и т. д.

3. Определение на малых навесках ($\sim 5 \text{ мг}$) образца зерен размером $\geq 0,1 \text{ мм}$ гистограмм распределения по плотности $\leq 4 \text{ г/см}^3$ зерен данного минерала. Статистические параметры такой кривой распределения характеризуют плотность данного образца минерала не одной константой — средней плотностью, как это обычно делалось до сих пор, а несколькими независимыми друг от друга константами. Такие определения можно выполнять на различных конструкциях гравитационных градиентных трубок. Погрешность измерения этих констант плотности также зависит от конструкции прибора, техники работы, точности калибровок, размера зерен и т. п. В принципе такие определения можно выполнять также всеми методами, которыми измеряют плотность отдельных зерен. Однако такой способ очень трудоемок и не может применяться при массовых определениях. Кроме того, в нем трудно сохранить идентичность при измерении необходимого числа зерен, что приводит к резкому возрастанию погрешности измерений.

4. Методы, которыми можно большие навески (от 1 до 10 г) образца зерен размером $\geq 0,1 \text{ мм}$ делить на фракции с интервалами плотности $\Delta\rho \geq 0,01 \text{ г/см}^3$ и определять их пределы по шкале плотности $\leq 4 \text{ г/см}^3$. Такие методы дают возможность определять весовую гистограмму распределения по плотности зерен данного образца и ее статистические характеристики, а также изучать специфические свойства зерен данной фракции (оптическими, структурными, химическими и другими методами) и их последовательное изменение при переходе к зернам смежных фракций. Следует подчеркнуть, что такая весовая гистограмма распределения значительно более полно характеризует данный образец, чем гистограмма распределения, полученная на ограниченном числе зерен. Эти методы также дают возможность изучать такие зерна в данном образце, концентрация которых очень мала ($\geq 0,01\%$) и поэтому изучать их другими методами затруднительно. Такого типа измерения обычно выполняют на разных конструкциях гравитационных градиентных трубок большого диаметра ($\sim 10\text{--}40 \text{ мм}$).

При исследовании образцов, плотность зерен которых имеет большой разброс (например, для некоторых образцов граувакк он достигает $\sim 0,5 \text{ г/см}^3$), можно выделять фракции в более широких интервалах плотности $\Delta\rho \geq 0,05 \text{ г/см}^3$ и с меньшей точностью, используя обычный метод «тонет-всплывает». Но работать надо с калиброванными реперами заданной плотности и точно подгонять плотность жидкости к заданному значению путем прибавления по каплям несколько более тяжелой или легкой соответствующей рабочей жидкости (Бонштедт, 1939). Как показали контрольные опыты, такой метод значительно менее эффективен, чем градиентная трубка, и применение его ограничено.

5. Методы, которыми можно хотя бы частично и на некоторых минералах выполнять задачи, указанные в пунктах 2, 3 и 4, но при любом значении плотности минерала. Плотность отдельных зерен при $\rho > 4 \text{ г/см}^3$ можно измерять в отдельных случаях флотационным методом с точностью до $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$, используя различные конструкции легких

поплавок (Бонштедт, 1939; Бонштедт-Куплетская, 1951), а также методом измерения скорости падения зерен в вязких жидкостях (Ерофеева, 1959). В ряде случаев для больших зерен (~ 5 мс) эту задачу можно решать и несколько точнее — взвешиванием образца на микровесах и определением его объема оптическим методом (Руденко и Василенко, 1957; Василенко, 1960; Карюкина, 1960; Лебедева и Прохорова, 1963). Однако точных массовых методов исследования плотности минералов с $\rho > 4$ г/см³ для решения указанных задач по существу нет. По-видимому, такого типа методы должны быть основаны на исследовании минералов одновременно в двух полях — гравитационном и магнитном или гравитационном и электрическом.

Анализ литературных данных по методам измерения плотности твердых тел (в том числе и минералов) показывает, что точность соответствующих определений в минералогических лабораториях до сих пор была в среднем значительно ниже, чем в физических, что для выполнения всех указанных в пунктах 1—4 задач к настоящему времени уже имеются достаточно точные широко проверенные методы исследования плотности твердых тел.

Ниже описаны четыре метода измерения плотности минералов, которыми возможно решать отдельные задачи, указанные выше в пунктах 1—4, с достаточной точностью: 1) простой вариант флотационного метода измерений плотности отдельных зерен неправильной формы размером $\geq 0,1$ мм с точностью $\leq 0,001$ г/см³; 2) вновь разработанный метод гравитационной градиентной трубки, который к настоящему времени является наиболее точным из всех методов сравнения плотности минералов с плотностью жидкости; 3) дифференциальный пикнометрический метод с нестандартными пикнометрами для измерения плотности минералов с точностью $\leq 0,001$ г/см³; 4) метод гидростатического взвешивания. В этом разделе приведен лишь обзор работ последних лет, посвященных усовершенствованию этого метода и уменьшению погрешности измерений до $\sim 10^{-5}$ — 10^{-6} г/см³ с целью изучения дефектов структуры кристаллов.

Мы не останавливаемся на деталях более грубых методов измерения плотности минералов, так как большой экспериментальный материал, приводимый ниже, показывает, что наиболее перспективно исследование плотности минералов с погрешностью $\leq 0,001$ г/см³. По флотационному и пикнометрическому методам приведен обзор лишь оригинальных работ, результаты которых, как правило, не использованы в широко известных у нас руководствах (Бонштедт, 1939; Бонштедт-Куплетская, 1951; Петров, 1949; Чуева, 1954; Копченова, 1951, 1957, и др.). По гравитационной градиентной трубке дан более полный обзор литературных данных.

ФЛОТАЦИОННЫЙ МЕТОД

Развитие методов флотации

Флотационный метод является наиболее старым методом сравнения плотности твердого тела с плотностью жидкости. Как известно, он заключается в том, что тем или иным способом плотность рабочей жидкости подгоняют к плотности исследуемого твердого тела. В идеальном случае, когда плотность жидкости точно равна плотности твердого тела, оно будет флотировать в рабочей жидкости, т. е. находиться в безразличном равновесии во всем объеме измерительной кюветы. При этих условиях измеряют плотность жидкости.

Флотационные методы различаются лишь способом и точностью достижения условий флотации зерна и измерения плотности жидкости при условиях флотации.

В течение многих лет минералогии используют старый метод погружения образцов в разные жидкости для качественного отличия друг от друга минералов разной плотности. В 1889 г. Ретгерс (Retgers, 1889) сделал этот метод количественным: он стал погружать образцы в две жидкости (подобранные смеси) с близкими плотностями, в одной из которых образец всплывал, а в другой тонул. Метод «тонет-всплывает» в качестве одного из наиболее точных методов примерно до 1935 г. широко использовался в физико-химических лабораториях для измерения плотности кристаллов с точностью до нескольких единиц в третьем или четвертом знаке после запятой (Spangenberg, 1922; Wulff u. Heigl, 1931; Köhler, 1932). Сужение «вилки» с целью уменьшения погрешности измерения встречало ряд трудностей. В 1936 г. Люис и Макдональд (Lewis a. MacDonald, 1936) в полуколичественном методе измерения относительных значений атомных весов впервые использовали температурную зависимость плотности рабочей жидкости для приведения исследуемого кристалла в состояние флотации. Это оказалось возможным потому, что термический коэффициент объемного расширения жидкостей на один-два порядка больше, чем твердых тел (см. табл. 2, 3 и 47). Хатчисон и Джонстон (Hutchison a. Johnston, 1940), используя эту закономерность, разработали прецизионный флотационный метод определения плотности кристаллов (на образцах LiF) с точностью до $\sim 10^{-5} \text{ г/см}^3$, причем температура флотации образца определялась с точностью до $\sim 0,002^\circ \text{C}$. В дальнейшем многие исследователи флотационным методом с большой точностью определяли плотности многих как искусственных, так и природных кристаллов (KCl, NaCl, LiF, PbS, FeS₂, кальцита, кварца, алмаза и др.), в частности для измерения коэффициентов сжатия и термического расширения твердых тел и жидкостей, исследования процессов диффузии, точного определения (иногда в сочетании со структурными методами) концентрации примесей в зависимости от условий выращивания кристаллов, концентрации легких изотопов калия, лития и хлора, молекулярных весов соединений и отдельных элементов, концентрации дефектов структуры кристаллов, образованных под воздействием механических деформаций или различных типов и доз радиоактивных излучений, а также протонами, нейтронами, рентгеновскими лучами и др. (Bearden, 1938; Johnston a. Hutchison, 1940, 1942 а, б; Hutchison a. Johnston, 1940, 1941; Hutchison, 1942 а, б; 1945, 1946, 1954; Esterman, Leivo a. Stern, 1949; Batuecas, 1950; HacsKaylo a. Groetzinger, 1952; Leivo a. Smoluchowski, 1954; Константинов и Рыскин, 1956; Kobayashi, 1956, 1957; Vaughan, Leivo a. Smoluchowski, 1958; Константинов, Ефремов и Рыскин, 1958; Константинов и Рылов, 1959; Константинов, Байков и Рыскин, 1959; Александров и Андреев, 1961 а, б; Андреев и Александров, 1965; Straumanis, Amstutz a. Chan, 1964; Андреев, 1965, и др). В указанных работах определялась плотность сравнительно больших кристаллов (объемом от нескольких миллиметров и более) с достаточно длительной подготовкой эксперимента. Несколько ранее был развит точный флотационный метод измерения плотности жидкости с помощью калиброванных кварцевых поплавков, флотация которых в исследуемой жидкости достигалась изменением ее температуры. Например, плотность воды измеряют флотационным методом с погрешностью $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$ (Шатенштейн и др., 1957). Таким образом, флотационный метод анализа используют в наиболее точных физико-химических исследованиях твердых тел и жидкостей (Irving, 1937).

В минералогической литературе имеется ряд руководств по измерению плотности отдельных зерен минералов неправильной формы в тяжелых жидкостях методом «тонет-всплывает». В монографиях Э. М. Бонштедт-Куплетской (1939, 1951) указывается, что при очень тщательных измерениях этим методом удается достичь точности $0,002\text{—}0,003 \text{ г/см}^3$. В. П. Петров (1949) считает, что с помощью микроскопа и набора тяже-

Рис. 28. Пикнометр для определения плотности флотационным методом и его положение в термостате, когда уровень жидкости в нем до метки подгоняют с помощью игольчатых фильтров (Straumanis, 1953)

лых жидкостей с интервалами $0,02—0,03 \text{ г/см}^3$ надежные измерения плотности отдельных зерен минералов размером $0,01—0,1 \text{ мм}$ возможны лишь с точностью $0,01—0,02 \text{ г/см}^3$. В руководстве Е. В. Копченовой (1951), рассчитанном на массовые исследования, указывается, что этим методом можно достичь точности $\sim 0,05 \text{ г/см}^3$.

Остановимся еще на нескольких оригинальных работах, выполненных за последние годы и посвященных усовершенствованию флотационного метода. В работе Страуманиса (Straumanis, 1953) описан комбинированный флотационно-пикнометрический метод определения плотности до $\rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ отдельных зерен размером $\geq 0,1 \text{ мм}$. На рис. 28 приведен разрез пикнометра (стекло пирекс). В пикнометр вводят исследуемый материал и рабочую жидкость несколько большей плотности. В водяном термостате, куда помещают пикнометр, устанавливают такую температуру, чтобы исследуемые зерна флотировали в жидкости внутри пикнометра. Эту температуру

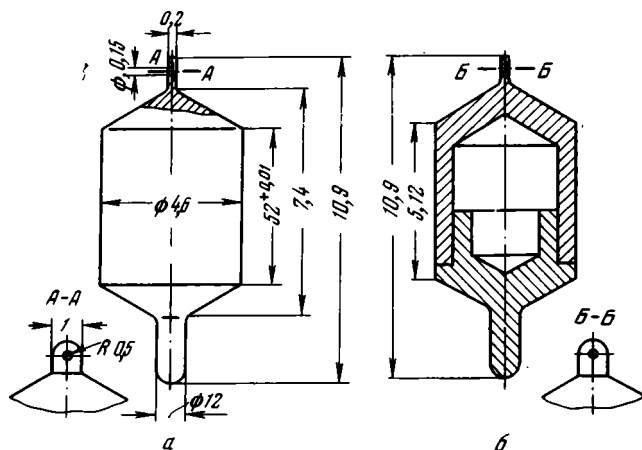
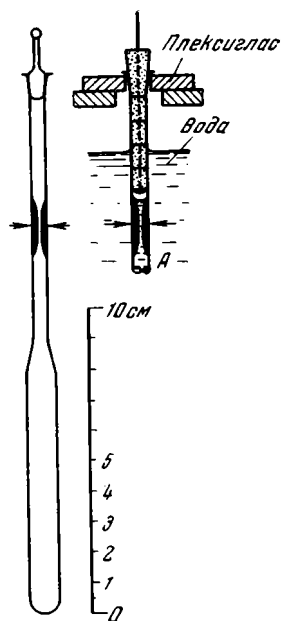


Рис. 29. Поплавок для работы с торсионными весами (Шербак, Карюкина, 1963):

а — на 1000 мг, б — на 500 мг

определяют с точностью $\sim 0,01^\circ \text{C}$. Неподвижность зерен фиксируется с помощью катетометра. Затем жидкость над меткой пикнометра удаляют и стенки горлышка освобождают от капель; пикнометр вынимают из термостата, вытирают и взвешивают. Результаты взвешивания приводят к пустоте. Зная объем пикнометра (до метки) при температуре флотации зерен и вес сухого пикнометра из предварительной калибровки, определяют плотность жидкости, а следовательно, и плотность образца при температуре флотации. По оценке автора, погрешность метода $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$; длительность каждого измерения около трех часов.

В ряде работ приведены результаты измерения плотности отдельных зерен твердых тел комбинированным флотационно-поплавковым методом, определяя плотность жидкости калиброванным поплавком непосредственно в период флотации зерен. В работе Х. Море (1961) указано, что подобным методом удалось прокалибровать реперы плотности с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ (см. рис. 58; Спраерен, 1959). В работе О. В. Щербак и В. Н. Карюкиной (1963) описан экспрессный метод измерения плотности отдельных зерен минералов, заключающийся в следующем. Путем добавления капель одного из компонентов смеси (тяжелой жидкости или ее легкого растворителя) подгоняют плотность смеси к плотности исследуемых зерен, что фиксируют флотацией зерен. Затем путем взвешивания в этой смеси на торзионных весах тяжелого поплавка из нержавеющей стали определяют плотность смеси, а следовательно, и минерала. Авторы оценивают погрешность измерения от 0,01 до 0,005 г/см^3 . Для удобства работы со шкалой данных весов используют поплавок фиксированного объема (рис. 29).

МЕТОД ИНТЕРПОЛЯЦИИ К НУЛЕВОЙ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ

Ниже описан оригинальный флотационный метод определения плотности отдельных зерен минералов при массовой работе, не требующий сложной нестандартной аппаратуры. Точность флотационных методов в значительной мере определяется точностью измерения температуры флотации зерен. В описываемом методе (Кац, 1960) эту температуру определяют путем измерения температурной зависимости скорости погружения или всплытия зерна вблизи температуры флотации и последующей интерполяции к нулевой скорости при температуре флотации.

Обоснование метода. При изменении температуры тяжелых жидкостей на $\sim 40^\circ$ их плотность изменяется на $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$. Грубо измерив плотность данного зерна методом «тонет-всплывает» с точностью $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$, легко подобрать такую жидкость, чтобы плотность минерала лежала между крайними значениями ее плотности при наибольшей и наименьшей температурах в рабочем диапазоне измерения. Зерно в такой жидкости при низких температурах будет всплывать, а при высоких — тонуть. Если плотность зерна ρ' близка к плотности жидкости ρ_1 , то движение его в жидкости будет ламинарным и скорость можно оценить по закону Стокса для движения шара в жидкости:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho' - \rho_1)}{\eta} \cdot g,$$

где r — радиус шара; g — ускорение силы тяжести; η — вязкость жидкости. В этой формуле от температуры зависит лишь отношение $(\rho' - \rho_1)/\eta$. В общем случае это выражение является нелинейной функцией температуры (см. «Физико-химические константы...»). Однако в небольших интервалах температур ($5\text{—}10^\circ$) можно с достаточной для практических целей точностью считать, что скорость движения зерна изменяется линейно с температурой жидкости T . В то же время при температуре флотации T_Φ скорость зерна равна нулю. Поэтому температурная зависимость скорости движения зерна должна иметь вид:

$$V = c \cdot (T_\Phi - T),$$

где c — константа.

Эта формула является основой описываемого ниже метода определения температуры флотации. Определяют скорость движения зерна вверх и вниз при нескольких различных температурах жидкости. При-

нимая, например, что скорость движения зерна вверх положительна, а вниз — отрицательна, строят график зависимости скорости от температуры жидкости. При этом должна получиться прямая линия. Точка пересечения этой прямой с осью температур есть температура флотации данного зерна в данной жидкости.

Подготовка минерала к измерению. Флотационным методом измеряют среднюю плотность данного зерна с учетом всех инородных включений и всевозможных дефектов. Для уменьшения ошибок в измерениях следует тщательно смочить поверхность зерна рабочей жидкостью и предотвратить возможность прилипания к нему пузырька воздуха. Осуществляется это следующим образом. Большие зерна минералов (размером $\geq 0,5$ мм), плотность которых измеряют, например, в смеси бромформа и спирта, кипятят в течение ≈ 10 мин в спирте, затем промывают (на часовом стекле или с помощью капельницы на фильтровальной бумаге) рабочей жидкостью. После этого зерно переносят в измерительную кювету. Переносить зерна из одной жидкости в другую (пинцетом, иглой или капельницей) следует так, чтобы они не высыхали.

Малые зерна минералов (0,1—0,5 мм) можно подготовить к измерениям непосредственно в стеклянной микропробирке (рис. 30, а) путем неоднократного промывания их с помощью капельницы с очень узким капилляром (0,5—0,2 мм) последовательно спиртом и рабочей жидкостью. При этом для наблюдения за зернами микропробирку можно ставить в поле зрения бинокюляра. Микропробирка подобна трубочке Л. А. Тимофеева (1944), но имеет иную конструкцию: вместо стеклянной палочки к ее доньшку припаяны четыре ножки. В каждом конкретном опыте при исследовании различных минералов в соответствующих рабочих жидкостях подготовить зерно к измерению можно, естественно, различными методами, лишь бы они обеспечивали хорошую смачиваемость поверхности зерна и отсутствие прилипших пузырьков. В ряде случаев это можно осуществить, по-видимому, проще — путем непосредственного погружения данного зерна в рабочую жидкость и последующего контроля его поверхности под микроскопом.

Аппаратура. Температуру флотации определяют при помощи нестандартной стеклянной тонкостенной кюветы с притертой пробкой (рис. 30, б), омываемой водой заданной температуры из ультратермостата (например, типа ТС-15М). Контрольные опыты показали, что при такой конструкции измерительной кюветы температура воды, омывающей кювету, в пределах $\pm 0,1^\circ$ равна температуре жидкости внутри измерительной кюветы при наших условиях экспериментов. Для измерения скорости движения зерен посредине кюветы на внешнюю стеклянную рубашку нанесены две риски (например, проволочные кольца) на расстоянии ~ 100 мм друг от друга. При малых зернах и в случаях, когда показатели преломления минерала и рабочей жидкости близки и зерна плохо



Рис. 30. Микропробирка (а) и измерительная кювета (б)

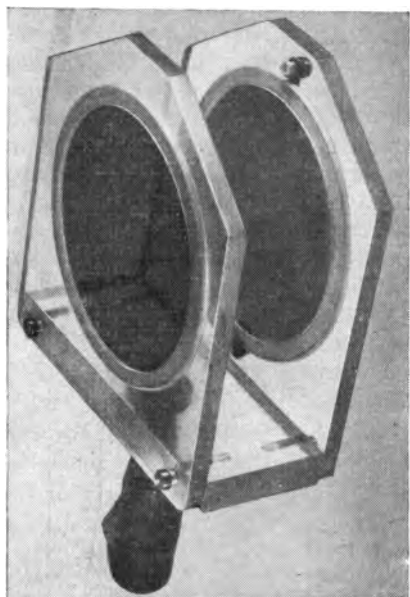


Рис. 31. Поляроидные пленки

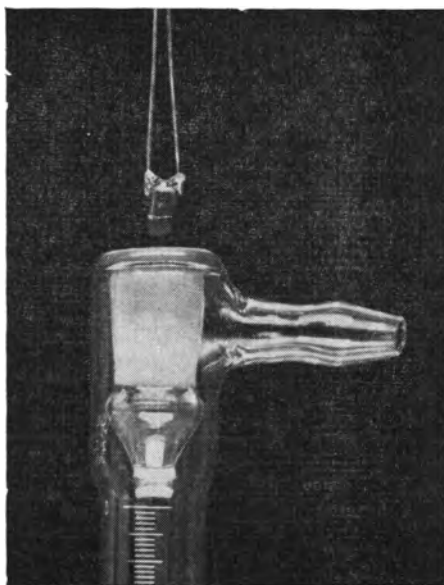


Рис. 32. Ввод микропробирки в кювету

видны в ней, наблюдать за движением зерен можно в поляризованном свете с помощью двух скрещенных поляроидных пленок в оправе (рис. 31).

Зерна вводят в кювету при комнатной температуре, причем малые ($\sim 0,1-0,5$ мм) — с помощью микропробирки, большие ($\geq 0,5$ мм) — гинцетом, иглой или капельницей. Микропробирку с помощью пинцета¹, концы которого изогнуты по форме ее цилиндра, легко поворачивать доньшком вверх или вниз для того, чтобы установить тонут или всплывают зерна минерала в данной жидкости. При поворачивании пробирки доньшком вверх жидкость из нее не выливается за счет сил поверхностного натяжения. Другим пинцетом², концы которого изогнуты по форме доньшка микропробирки, ее легко доставлять внутрь измерительной кюветы доньшком вверх (рис. 32).

После подготовки зерен к измерению в микропробирку вводят рабочую жидкость (столько, чтобы получился чуть выпуклый мениск). Зерна в ней при комнатной температуре должны всплывать на поверхность. Если микропробирку перевернуть доньшком вверх, то зерна всплывут к доньшку. В таком виде микропробирку при помощи второго пинцета вставляют в измерительную кювету (рис. 32), куда заранее наливают столько рабочей жидкости, чтобы при комнатной температуре отверстие микропробирки погружалось в нее; микропробирка держится ножками за расширенную верхнюю часть кюветы. При последующем повышении температуры в кювете (и в микропробирке) плотность жидкости становится меньше, чем плотность минерала, зерна начинают тонуть, выходят из микропробирки и попадают в измерительную кювету. Чуть выпуклый мениск жидкости в микропробирке перед погружением ее в кювету нужен для предотвращения образования в верхней части микропробирки пузырька воздуха, который может затруднить переход зерен из микропробирки в измерительную кювету. После окончания измерений температура в кювете понижается до комнатной, плотность жидкости становится больше, чем плотность минерала; зерна всплывают и попадают

¹ Пинцеты самодельные, из листовой латуни или фосфористой бронзы.

² Пинцеты те же.

в микропробирку, откуда их легко извлечь и использовать для других анализов.

Перед работой измерительную кювету устанавливают вертикально при помощи двух отвесов (для юстировки в двух взаимно перпендикулярных плоскостях). Вертикальность кюветы необходима для того, чтобы зерно значительно не отклонялось относительно внутренних стенок кюветы при своем движении вниз. Опыт работы показал, что необходимая вертикальность кюветы достигается легко.

Определение температуры флотации зерна. При медленном повышении температуры ультратермостата зерно в рабочей жидкости начинает тонуть. Когда оно проходит верхнюю риску на кювете, пускают секундомер и отмечают температуру T_1 . В момент, когда зерно проходит нижнюю риску, останавливают секундомер и отмечают температуру T_2 . Зная расстояние между рисками и время прохождения его зерном, определяют среднюю скорость падения зерна. За температуру жидкости принимают среднее ее значение за время падения зерна между рисками $(T_1 + T_2)/2$. При аккуратной работе легко добиться такого режима изменения температуры термостата, при котором температуры T_1 и T_2 отличались бы примерно на 1° или менее. После прохождения зерном нижней риски уменьшают нагрев и усиливают охлаждение термостата. Иногда, при больших размерах, зерно успевает, а при малых размерах не успевает достичь дна кюветы, прежде чем наступит температура, при которой оно уже начинает всплывать. При последующем движении зерна вверх повторяют ту же операцию, что и при падении зерна, но только в обратном порядке.

После прохождения зерном верхней риски уменьшают охлаждение и усиливают нагрев термостата. При этом зерно иногда успевает, а иногда не успевает достичь поверхности жидкости в кювете, прежде чем температура не станет такой, при которой зерно снова начинает тонуть. Опыт показал, что каждое зерно достаточно трижды прогнать вверх и вниз. Из полученных трех пар значений скорости строят график зависимости скорости от температуры, считая, например, скорость погружения зерна отрицательной, скорость всплывания — положительной.

Как указывалось выше, в первом приближении все точки должны располагаться на одной прямой. Практически получается некоторый разброс точек за счет отклонения оси кюветы от вертикали, изменения температуры в период прохождения зерном расстояния между рисками, неодинакового влияния стенок кюветы при движении зерна на разных расстояниях от нее и т. д. Соединив попарно смежные точки при движении зерна вверх и вниз, получим три линии, которые пересекут ось температуры в разных точках (T' , T'' , T'''). Очевидно, среднее из трех значений $T_\phi = (T' + T'' + T''')/3$ даст искомую температуру флотации зерна, а среднее абсолютных значений отклонений от температуры флотации $\Delta T_\phi = (|T_\phi - T'| + |T_\phi - T''| + |T_\phi - T'''|)/3$ даст среднюю случайную погрешность измерения температуры флотации.

Экспериментальные данные и необходимые расчеты при определении плотности одного из исследованных зерен микроклина сведены в табл. 11. На рис. 33 и 34 приведены наиболее характерные графики температурной зависимости скорости движения зерен, по которым определялись температуры их флотации, результаты обработки которых приведены в табл. 12. Плотность зерен определялась по средней температуре флотации зерна, термическому коэффициенту объемного расширения рабочей жидкости и плотности ее при данной температуре. За счет тепловой инерции действительные температуры жидкости внутри кюветы, при которой зерно всплывает между рисками, несколько больше, а температура жидкости, при которой зерно тонет, несколько меньше, чем это указано в табл. 11, по измерениям температуры омывающей воды. Это значит,

что действительные температуры, при которых зерно тонет и всплывает, отличаются между собой меньше, чем это указано в табл. 11 и на рис. 33 и 34, а истинные погрешности измерения температуры флотации менее указанных в табл. 12.

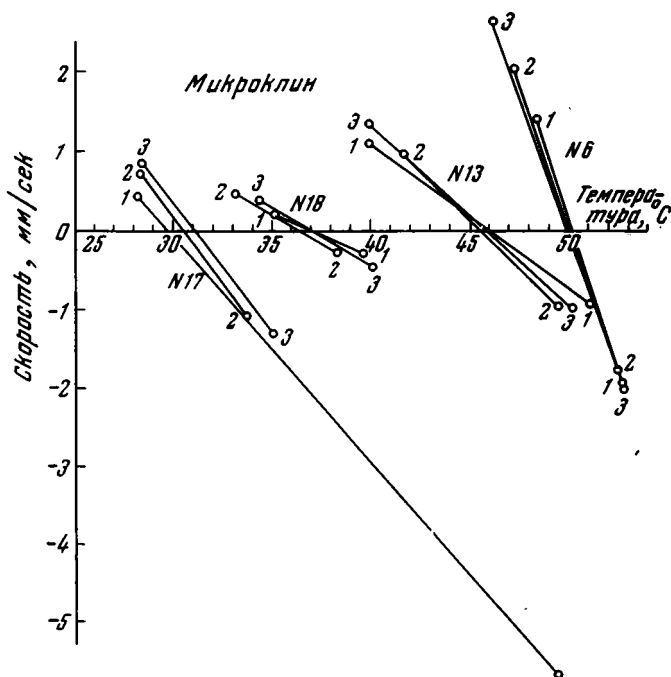


Рис. 33. Температурная зависимость скорости движения зерен микроклина

Как правило (см. табл. 11), температуры, при которых зерно всплывало или погружалось, лишь на 3—5° отличались от температуры флотации; один раз это отличие достигало почти 20°. Аналогичные выбросы наблюдались редко. Как видно и из приведенного примера, они незначительно влияют на результаты измерений. Однако в обычной методике «тонет или всплывает» это явление может приводить к большим погреш-

Таблица 11

Измерение скорости движения зерна
(опыт 17)

Минерал, размер зерна, мм	Рабочая жидкость	Движение зерна вверх				Движение зерна вниз				Температура флотации $T_f, ^\circ\text{C}$	Погрешность температуры флотации $\Delta T_f, ^\circ\text{C}$
		$T_1, ^\circ\text{C}$	Время, сек	$T_2, ^\circ\text{C}$	Скорость $+v, \text{мм/сек}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	Время, сек	$T_2, ^\circ\text{C}$	Скорость $-v, \text{мм/сек}$		
Микроклин, 1,2×0,75	Смесь бромформа и спирта (3,66 вес. %)	28,5	175	27,8	0,42	49,5	13	49,6	5,7	29,6	0,7
		28,7	103	28,0	0,72	33,0	69	34,2	1,07	30,4	0,1
		28,5	86	28,0	0,86	34,5	57	35,5	1,3	31,0	0,7

Примечание. Среднее значение температуры флотации и ее погрешности — $30,3 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Среднее значение плотности и ее погрешности — $(2,607 \pm 0,001) \text{ г/см}^3$.

ностям измерений. Причина таких случайных больших отличий температуры, при которой движется зерно, и температуры флотации, по-видимому, заключается в том, что на дне кюветы и на поверхности жидкости частица может зацепиться за внутреннюю поверхность кюветы (из-за неровностей на поверхности частицы и стекла, поверхностного натяжения жидкости, образования тонкого слоя жидкости между частицей и стеклом и т. д.).

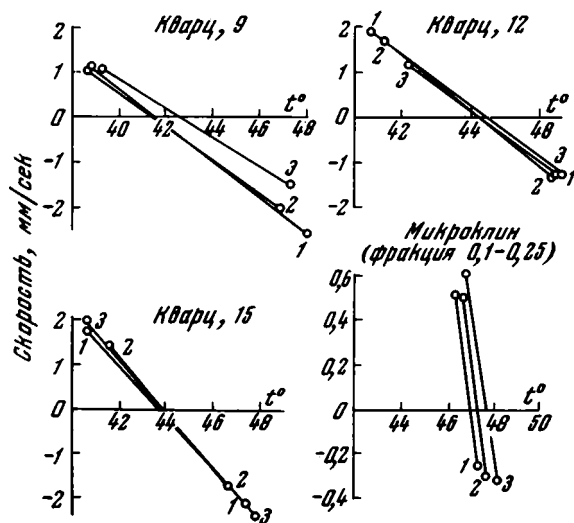


Рис. 34. Температурная зависимость скорости движения зерен кварца и микроклина

Результаты, аналогичные изложенным, получены в нашей лаборатории при определении плотности большого числа зерен кварца и микроклина в смесях бромформа со спиртом. Анализ всех экспериментальных данных показывает, что средняя погрешность измерения температуры флотации описанным методом менее $\pm 0,5^\circ$.

Таблица 12

Расчет плотности зерен по температурам их флотации

№ спыта	Минерал, размер зерна, мм	Рабочая жидкость	Температура флотации зерна T°, C			Средняя температура флотации T_f°, C	Плотность зерна при температуре флотации $\rho, г/см^3$
			T'	T''	T'''		
9	Кварц 3×1	Смесь бромформа и спирта (2,8 вес. %)	41,6	41,4	42,6	41,9±0,5	2,638±0,001
12	1,8×0,8	То же	45,7	45,4	45,5	45,5±0,1	2,629±0,0002
15	2,5×1,5	» »	43,8	43,9	43,9	43,9±0,1	2,633±0,0002
6	Микроклин 2×1,2	Смесь бромформа и спирта (3,66 вес. %)	50,1	49,9	49,8	49,9±0,1	2,558±0,0002
13	1,25×0,38	То же	46,0	45,5	45,7	45,7±0,2	2,569±0,0004
17	1,2×0,75	» »	29,6	30,4	31,0	30,3±0,5	2,607±0,001
18	0,8×0,6	» »	37,0	36,3	37,0	36,8±0,3	2,591±0,0006
	(фракция)						
39	0,1—0,25)	» »	47,0	47,3	47,7	47,3±0,2	2,565±0,0004

Такая точность определения температуры флотации при погрешности определения плотности рабочей жидкости $\pm 0,0005 \text{ г/см}^3$ (см. «Физико-химические константы...») дает возможность определять плотность отдельных зерен минералов с погрешностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. При налаженной аппаратуре измерение плотности каждого зерна продолжается немногим более часа. Требуемая аппаратура состоит из стандартного ультрагермомостата и простых нестандартных стеклянных деталей. Метод сравнительно легко наладить в любой лаборатории своими силами.

В заключение отметим, что описанный флотационный метод позволяет при более тщательных измерениях значительно уменьшить разность температур всплывания и опускания зерна и тем самым уменьшить погрешность измерения примерно на порядок. При этом, естественно, продолжительность измерения каждого зерна увеличивается.

МЕТОД ГРАВИТАЦИОННОЙ ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКИ

Принцип метода

В процессе исследований физико-химических констант тяжелых жидкостей и температурной зависимости их плотности была разработана конструкция нового прибора — гравитационной градиентной трубки.

Принцип работы гравитационной градиентной трубки заключается в следующем. В вертикальной колонке создают условия, при которых исследуемое зерно находится в устойчивом равновесии на данном уровне жидкости (вместо безразличного равновесия во всем объеме рабочей жидкости при флотационном методе). Тогда разные зерна с близкими, но различными плотностями смогут одновременно достигать своих устойчивых равновесных уровней. Это осуществляется в столбе жидкости с градиентом плотности по вертикали (плотность увеличивается сверху вниз). Такой столб жидкости раньше делали за счет взаимной диффузии двух жидкостей разной плотности, т. е. градиент плотности обуславливался градиентом концентрации одной из жидкостей (Анфинсен, 1948). Однако этот метод имеет ряд принципиальных недостатков, основной из которых заключается в том, что нельзя достичь постоянного во времени градиента плотности, так как он непрерывно уменьшается за счет диффузии¹. Требуемый постоянный градиент плотности жидкости можно осуществить проще, точнее и надежнее за счет соответствующего градиента температуры вдоль столба жидкости, который получается автоматически вдоль трубки, если на ее концах искусственно поддерживать постоянные, но разные температуры, а трубку теплоизолировать. Аналогично вдоль изолированного проводника устанавливается устойчивое падение потенциала, если на концах поддерживать постоянные, но разные потенциалы.

Один из возможных конструктивных вариантов, иллюстрирующий принцип работы гравитационной градиентной трубки, состоит в следующем. Если верхний конец медной трубки поддерживать при температуре t_0 , нижний конец — при некоторой меньшей температуре t_1 , боковую поверхность теплоизолировать, а внутрь поместить стеклянную трубку с тяжелой жидкостью, то после достижения теплового равновесия вдоль трубки установятся постоянные градиенты температуры и плотности жидкости, которая от значения ρ_0 при t_0 изменяется до ρ_1 при t_1 . Введенное в жидкость зерно твердого тела (или капля несмешивающейся жидкости) с плотностью ρ' , значение которой лежит в пределах $\rho_0 < \rho' < \rho_1$, будет двигаться вверх или вниз до тех пор, пока не достигнет равновесного уровня, на котором плотности жидкости и зерна равны. Если

¹ В ряде работ успешно используют такого типа модернизированные методы (Петерсон, Собер, 1963; Oster, 1965).

в жидкость внести не одно, а много зерен, то каждое зерно остановится на том уровне трубки, где плотность жидкости равна плотности зерна.

Принцип гравитационной градиентной трубки был разработан в Геологическом институте АН СССР в конце 1959 г.¹ Некоторые результаты исследования минералов на первой модели прибора докладывались в декабре 1960 г. на Всесоюзном совещании по физическим методам исследования осадочных пород и минералов (Кац, 1962б). Принцип метода был разработан также академиком Б. П. Константиновым и В. Н. Провоторовым в Ленинградском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР в 1959 г. (Кравцов, Провоторов, Сарсадских, 1960), Море (Объединенный исследовательский центр, Бельгия, 1961 г.), Пелсмекерсом и Амелинksom (Центр ядерных исследований, Бельгия, 1961 г.).

Конструкции гравитационных градиентных трубок

В настоящем разделе описаны конструкции различных гравитационных градиентных трубок, опубликованные за последние годы. Для конструкций, разработанных в ГИН АН СССР, приведены только технические данные. Результаты работы на них излагаются в других разделах. Для приборов, сконструированных в других организациях, будут приведены опубликованные как технические данные, так и основные результаты, полученные при их помощи. На всех приборах работа ведется с помощью заранее откалиброванных реперов с данной плотностью. Мы приводим все имеющиеся в литературе технические данные о конструкциях как сугубо лабораторных, так и серийных образцов приборов, полагая, что знакомство с эволюцией конструкции гравитационных градиентных трубок даст возможность широкому кругу минералогов и геологов быстрее внедрить такого типа прибор.

На рис. 35 приведена одна из конструкций гравитационной градиентной трубки с ультратермостатами (например, типа ТС-27), с помощью которых температуры концов ее поддерживаются постоянными с точностью $\pm 0,05^\circ$ (Кац, 1962б, в). Эта модель — без металлического кожуха. По обе стороны стеклянной трубки установлены скрещенные поляроидные пленки — наблюдение за зернами ведется в поляризованном свете. По одну сторону стеклянной трубки на внешнем окне и на промежуточной перегородке (ребро жесткости) из органического стекла нанесены идентичные шкалы. Так как по ним определяют уровень, на котором находится зерно в трубке, то как их взаимное расположение, так и положение относительно стеклянной трубки должно быть жестким, а линии визирования — перпендикулярны оси трубки. Ось трубки устанавливается по направлению силы тяжести. При достаточно аккуратной сборке прибора, обеспечивающей надежную теплоизоляцию и отсутствие щелей в ней, через которые возможны потоки воздуха вдоль медной трубки, градиент температуры постоянен как вдоль нее (особенно в средней части), так и во времени. Наличие металлического кожуха (у макета, изображенного на рис. 35, его нет; см. рис. 38) с окнами, поставленными на уплотнении (например, резиновом), еще более улучшает эту основную характеристику прибора. Опыт работы показал, что на приборе такого типа можно проводить основные исследования минералов, которые позволяют выполнить гравитационные градиентные трубки. Погрешность измерения плотности отдельных зерен минералов будет менее $\pm 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Простота конструкции дает возможность изготавливать такого типа трубки практически в любой лаборатории. Это важно еще и

¹ Авторское свидетельство № 148589 на имя М. Я. Каца с приоритетом от 8 апреля 1961 г.

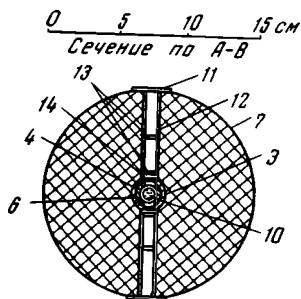
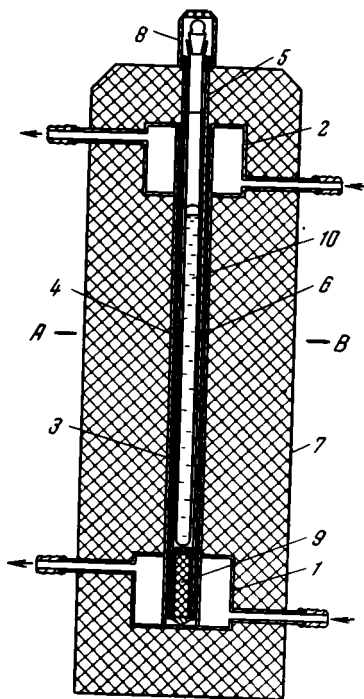


Рис. 35. Сечение гравитационной градиентной трубки с ультратермостатами (конструкция ГИН АН СССР).

1 — теплообменник нижний; 2 — теплообменник верхний; 3 — трубка из красной меди, к которой припаяны теплообменники; 4 — трубка из красной меди, с помощью которой закрывают или открывают сквозную щель в приборе (зазор с предыдущей трубкой $\sim 0,5$ мм); 5 — верх последней трубки (теплоизолятор типа текстолита, эбонита и т. п.); 6 — стеклянная трубка; 7 — теплоизоляция (пенопласт); 8 — крышка (текстолит, эбонит и т. п.); 9 — подставка с резинкой наверху; 10 — рабочая жидкость; 11 — смотровое окно со шкалой (органическое стекло); 12 — боковая облицовка пенопласта в окне (затемняется); 13 — ребра жесткости облицовки (органическое стекло); на промежуточном — шкала; 14 — полароидная пленка между двумя пластинами из тонкого органического стекла (прикрывает плотно окно в медной трубке, припаянной к теплообменникам). При исследованиях минералов, у которых показатель преломления рабочей жидкости и они легко различимы в ней, можно работать без полароидов

потому, что, как далее будет показано, для разных целей бывает необходимо использовать градиентные трубки с разными диаметрами и разными длинами стеклянной трубки.

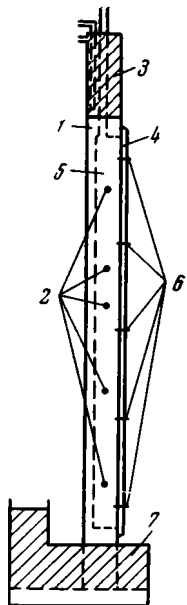
На рис. 36 приведено схематическое сечение гравитационной градиентной трубки также с ультратермостатами (Пелсмекерс и Амелинкс, 1961). Основной частью прибора является брусок красной меди длиной 60 см и сечением 5×5 см. На одной его стороне сделана выемка шириной 2 см, глубиной 3,5 см и длиной 55 см. Углубление герметично закрывают прозрачной пластинкой. Пластины в них поддерживают постоянные температуры с точностью $\pm 0,01^\circ \text{C}$.

На рис. 36 прибор показан без теплоизоляции. Градиент температуры в жидкости измеряют с помощью пяти термопар очень малого сечения, введенных через переднее окно на равных расстояниях друг от друга вдоль трубки. Объем реперов $\sim 0,1$ см³. Реперы и исследуемые образцы были, как правило, кубической формы для более точного определения положения их геометрического центра. Рабочую жидкость вливают непосредственно в отверстие в медном блоке. Реперы и исследуемые кристаллы перед вводом в прибор просушивают в вакууме и смачивают рабочей жидкостью. Равновесные уровни реперов и исследуемых образцов определяют катетометром или фотографируют. Наблюдения ведут в отраженном свете. По оценке авторов, указанным способом плотность образцов правильной формы можно измерять с погрешностью от $\pm 10^{-4}$ до $\pm 10^{-5}$ г/см³ при градиенте температуры $0,2$ град/см. Пелмеркес и Амелинкс указывают¹, что если работать при

¹ Или в приводимых цифрах, или в оценке авторы, видимо, допустили ошибку, так как термические коэффициенты объемного расширения рабочих жидкостей $\beta \approx 10^{-3}$ град⁻¹, из чего следует, что погрешность определения плотности будет $\geq 10^{-5}$ г/см³, что они и получили при контрольных измерениях.

Рис. 36. Схематический разрез гравитационной градиентной трубки (Центр ядерных исследований, Бельгия).

1 — брусок из красной меди; 2 — образцы; 3 — теплообменник для высокой температуры; 4 — прозрачное окно; 5 — иммерсионная жидкость; 6 — термопары; 7 — основание прибора с теплообменником низкой температуры



градиенте температуры $0,1 \text{ град/см}$, температуры на концах трубки поддерживать с точностью $\pm 0,02^\circ$, плотность жидкости измерять дифференциальным пикнометрическим методом с точностью $\pm 10^{-6} \text{ г/см}^3$ и уровень флотации измерять с точностью $\pm 2 \text{ мм}$, то плотность образцов можно определять с точностью $\pm 10^{-6} \text{ г/см}^3$. По мнению авторов, описанный ими прибор применим для определения плотности отдельных зерен с целью исследования зависимости плотности тела от полученной дозы облучения нейтронами.

В работе Кравцова, Провоторова и Сарсадских (1960) приведена фотография гравитационной градиентной трубки также с ультратермостатами, разработанной академиком Б. П. Константиновым и В. П. Провоторовым (Ленинградский физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР). Но конструкция ее не описана. Указано лишь, что прибор «...состоит из нескольких цилиндров. Во внутренний медный цилиндр вставляется стеклянная пробирка с рабочей жидкостью. В торцах цилиндра поддерживается различная, но постоянная температура путем циркуляции воды из термостатов через верхнюю и нижнюю камеры цилиндра. Конструкция прибора обеспечивает линейность распределения температуры вдоль всего цилиндра, которая и передается столбу жидкости» (Кравцов и др., 1960, стр. 184). Точность поддержания температур $\pm 0,05^\circ$. Прибор «...позволяет производить измерения удельного веса единичных зерен размером до $0,25 \text{ мм}$ с точностью до $\pm 10^{-4}$ » (там же). На приборе измеряли плотность алмазов из некоторых месторождений Урала и Сибири в смеси жидкости Клеричи и воды. Авторы считают перспективным применение этого метода в сочетании с другими исследованиями для выяснения генезиса самих алмазов, их материнских пород, а также поиска месторождений алмазов по минералам-спутникам, в частности по пиропам, показатели преломления которых иногда близки, а плотности сильно различаются.

На рис. 37 приведено сечение стеклянной гравитационной градиентной трубки с двумя теплообменниками и вакуумной рубашкой. Из-за малой теплопроводности стекла прибор имеет большое время установления термического равновесия: при расстоянии между теплообменниками $\geq 5 \text{ см}$ — более трех часов. Если же выдерживать меньшее время, то термическое равновесие не достигается, что приводит к нелинейной шкале плотности. Это создает дополнительные неудобства при работе на таком приборе. Однако в тех случаях, когда желательно непрерывно и со всех сторон наблюдать за движением зерен к своим равновесным уровням и за равновесной ориентацией зерен, прозрачность прибора может оказаться полезной.

Все описанные выше гравитационные градиентные трубки с ультратермостатами имеют уже устаревшую конструкцию: два ультратермостата делают прибор громоздким и очень шумным, что сильно затрудняет его использование при массовых исследованиях минералов.

В работе Море (1961) описана стеклянная гравитационная градиент-

ная трубка без ультратермостатов (рис. 38). В центральную трубку вводят рабочую жидкость путем перегонки ее под вакуумом. Во входную трубку рубашки между центральной и внешней трубками подают горячий воздух с помощью фена. Воздух откачивают через выходную трубку рубашки форвакуумным насосом. Поток воздуха через рубашку регулируют кранами на входной и выходной трубках. Для поддержания постоянной (комнатной) температуры в нижнем конце прибора его

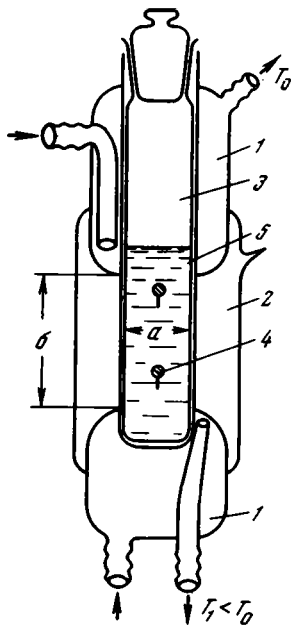


Рис. 37. Стеклянная гравитационная градиентная трубка с теплообменниками и вакуумной рубашкой (конструкция ГИН АН СССР).

1 — теплообменники, омываемые водой из ультратермостатов; 2 — вакуумная рубашка; 3 — измерительная трубка; 4 — реперы; 5 — рабочая жидкость. Диаметр (a) и рабочую длину (b) измерительной трубки для различных целей можно делать разными. Прибор сделан из молибденового стекла

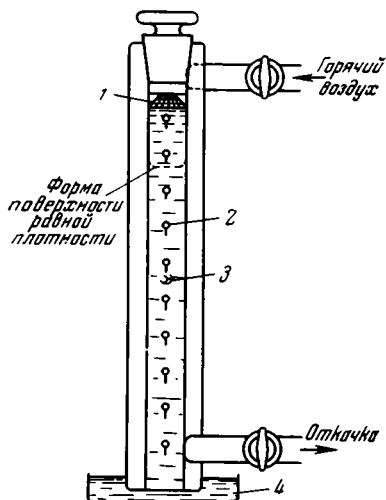
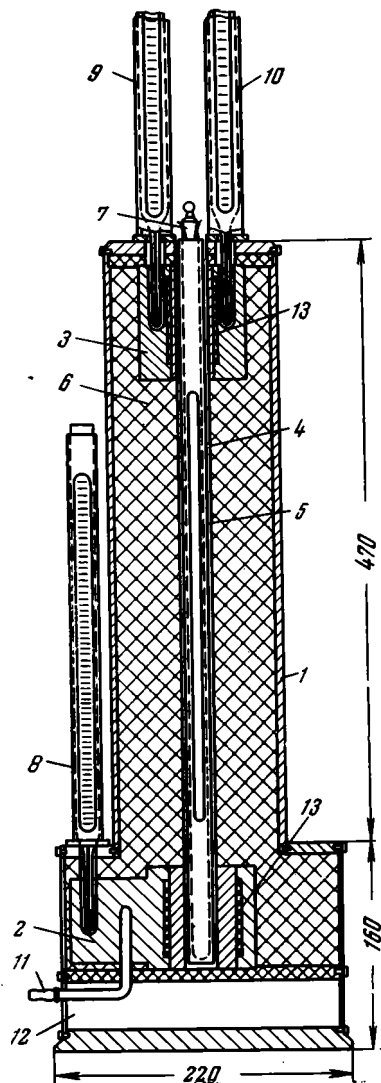


Рис. 38. Схематический разрез гравитационной градиентной трубки (Объединенный исследовательский центр, Бельгия).

1 — платиновая сетка; 2 — эталон; 3 — образец; 4 — ртуть

опускают в ртуть. В жидкости устанавливается градиент температуры. В нее вводят до 10 реперов (шарики стекла пирекс со впаянной в него платиновой проволокой). Реперы флотационным методом заранее калибруют с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ (Spraep, 1959). На схематическом разрезе трубки (рис. 38) разность между плотностью реперов $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, т. е. разность плотности по всей длине трубки $\sim 0,04 \text{ г/см}^3$. Шкалу прибора представляют положения реперов. Когда устанавливается необходимый градиент плотности жидкости, указываемый расположением реперов, входной кран перекрывают, а воздух из рубашки откачивают — вакуум в объеме между центральной трубкой и рубашкой становится теплоизолятором. Подготовка прибора продолжается $\sim 15 \text{ мин.}$ Образцы и реперы достигают своих квазистационарных уровней. Рабочая жидкость по всей длине трубки медленно остывает. С интервалами $\sim 5 \text{ мин}$ столб жидкости последовательно фотографируют. Так устанавливают достижение зернами и реперами своих равновесных уровней. По фотографиям определяют относительное расположение зерен и реперов,

1 — кожух; 2 — нижний блок из красной меди; 3 — верхний блок из красной меди; 4 — трубка из красной меди, к которой припаяны оба блока; 5 — внутренняя трубка из красной меди, с помощью которой закрывают или открывают сквозную щель в приборе; 6 — теплоизоляция (пенопласт); 7 — стеклянная трубка с тяжелой жидкостью и исследуемым минералом; 8 — нормальный термометр нижнего блока (цена деления 0,1°); 9 — нормальный термометр верхнего блока; 10 — контактный термометр верхнего блока (контактный термометр нижнего блока на схеме не виден); 11 — водное охлаждение нижнего блока; 12 — место для контактных реле; 13 — никромовые печи. Сечение трубки перпендикулярно оси в средней ее части, идентично с сечением трубки с ультратермостатами, но с металлическим кожухом прибора (см. рис. 35)



На рис. 39 приведен схематический разрез гравитационной градиентной трубки без ультратермостатов (Кац и Баранов, 1963). Сечение прибора (с металлическим кожухом) на этой фигуре не показано, так как оно идентично сечению, приводимому на рис. 35. Основное отличие прибора от вышеописанных конструкций с ультратермостатами заключается в том, что к верхнему и нижнему концам медной трубки припаяны не теплообменники, а массивные блоки из красной меди, в гнездах которых установлены контактный и нормальный термометры. Для лучшего теплового контакта зазор между баллончиком ртути контактного термометра и блоком заполнен сплавом Вуда. Внутри каждого из блоков имеется нихромовая печь, цепь которой включается (при слишком низкой температуре блока) или выключается (при слишком высокой температуре

блока) контактным термометром через реле (например, типа РЭН — 8). Таким образом, схема стабилизации температуры каждого блока в принципе такая же, как и в ультратермостатах. Объем блока из красной меди в $\sim 400 \text{ см}^3$ оказывается достаточным для поддержания его температуры постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$. Нижний блок имеет постоянное водяное охлаждение, а верхний — не имеет, охлаждение его осуществляется

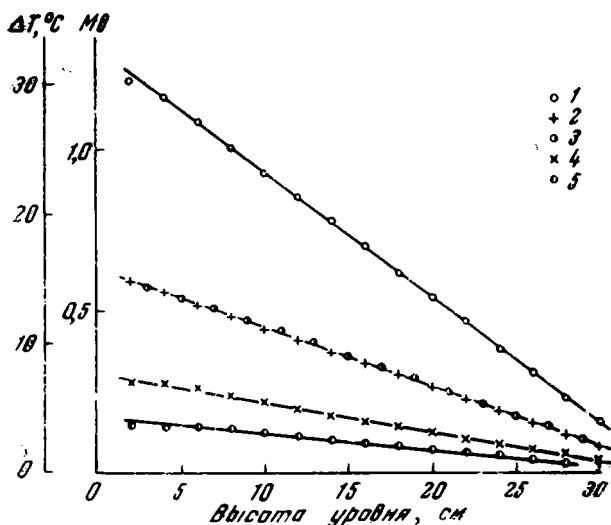


Рис. 40. Градуировочные кривые прибора, сечение которого приведено на рис. 39.

По оси ординат отложена э.д.с. дифференциальной термопары, один спай которой в стеклянном капилляре находится неподвижно на дне трубки с жидкостью, с другой спай перемещается по высоте трубки. Вторая шкала по оси ординат — разность температур и а уровнях обоих спаев термопары. По оси абсцисс — высота уровня второго спаев термопары, причем начало отсчета — от верха окна в приборе. Приведены экспериментальные точки на длине трубки, включающей все окно прибора при постоянных температурах на блоках (по показаниям нормальных термометров), и при щели, закрытой внутренней трубкой 5 (см. рис. 39)

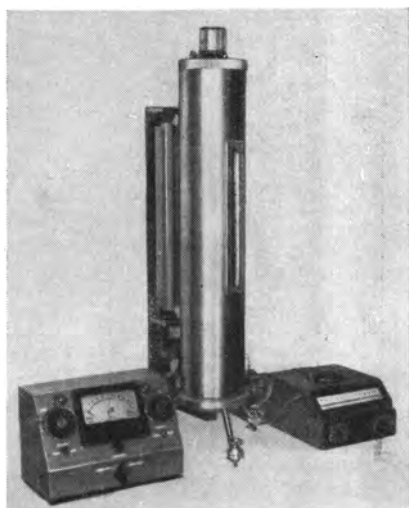
Градиенты температуры: 1 — 0,97 град/см, 2 — 0,46 град/см, 3 — 0,46 град/см (при открытой щели), 4 — 0,23 град/см, 5 — 0,13 град/см

за счет теплопроводности медных трубок. Для иллюстрации степени постоянства градиента температуры вдоль шкалы прибора на рис. 40 приведена градуировка прибора, измеренная с помощью дифференциальной термопары медь-константан.

Гравитационная градиентная трубка без ультратермостатов для прецизионного экспрессного определения плотности твердых тел и жидкостей в малых количествах демонстрировалась в 1962 г. на ВДНХ Физико-техническим институтом им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Конструкция прибора не описана. В проспекте указаны следующие основные эксплуатационные характеристики прибора: «Градиент температуры постоянен по всей шкале. Работа прибора устойчива. Жидкость стабильна (конвекция практически не ощущается). Возможна работа на различных градиентах (шкалах) без предварительной градуировки. Подготовка к измерениям занимает 20—40 мин. Минимальное время измерений порядка 10 мин. Предельные размеры измеряемых образцов от 0,1 до 5 мм (верхний размер ограничен внутренним диаметром пробирки). Чувствительность шкалы 10^{-7} г/см^3 на деление. Процесс измерений весьма прост и состоит, собственно, в измерении относительного положения образцов. Возможно одновременное измерение большого количества образцов (до нескольких сотен)» (проспект из павильона АН СССР, ВДНХ, 1962 г.). Фотография прибора идентична фотографии, приведенной в работе Крав-

Рис. 41. Общий вид гравитационной градиентной трубки на полупроводниковых элементах (конструкция ГИН АН СССР).

Сзади — осветитель в виде лампы дневного света на 15 *вт*; слева — электронная схема для регулирования и измерения температуры блоков; справа — милливольтметр для контроля термпарой градиента температуры в линейной области его шкалы плотности



цова, Провоторова, Сарсадских (1960). Так как контактных и нормальных термометров в приборе нет, видимо, схема поддержания постоянных температур на концах трубки выполнена на полупроводниковых элементах. Г. А. Андреев и Б. П. Александров (1965; Андреев, 1965) в своих работах, также выполненных в Ленинградском Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР, по-

грешность определения плотности отдельных кристаллов размером порядка 1 мм или более оценивают в пределах $\sim (2 \div 10) \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$.

В работе В. В. Баранова (1965) описана конструкция гравитационной градиентной трубки, в которой температуры в верхней и нижней частях прибора поддерживаются и измеряются полупроводниковыми элементами. Прибор (рис. 41, 42) имеет большой внутренний диаметр измерительной трубки ($\sim 30 \text{ мм}$). В нем можно устанавливать малые градиенты температур (до $\sim 0,2 \text{ град/см}$). С такими параметрами он особенно перспективен для дробного разделения мономинеральных образцов.

Остановимся еще на наиболее простой конструкции гравитационной градиентной трубки — без автоматики (Кац, 1966), схематический разрез ее приведен на рис. 43. Постоянные температуры на концах трубки поддерживаются кипением не разлагающихся при этом чистых жидкостей (например, воды, этилового спирта и т. д.). Так как кипящий имеет обратный холодильник, то уровень жидкости в нем практически не меняется. Изменения температуры кипения жидкости во времени в процессе эксперимента, обусловленные колебаниями давления атмосферы и в принципе возможными вариациями состава жидкости (малые примеси, концентрации изотопов), очень малы. При проведении некоторых экспериментов нижнюю часть трубки можно омыwać водопроводной водой. Такого типа приборы, несмотря на отсутствие в них плавной регулировки градиента температуры, пригодны для массовых исследований плотности минералов с точностью до $\sim 0,001 \text{ г/см}^3$ и деления минералов с интервалами $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$. Простота как в изготовлении, так и в эксплуатации прибора, по-видимому, обеспечит его широкое распространение в минералогических лабораториях.

Исходя из накопленного в течение ряда лет в Геологическом институте АН СССР опыта исследования минералов в гравитационном поле, из закономерностей движения зерен к своим равновесным уровням в жидкости с градиентом плотности, из процессов агрегации зерен, при определенных условиях эксперимента, когда уже нарушается основной принцип работы прибора, а также из литературных данных можно считать, что, по-видимому, целесообразно для решения различных задач использовать в минералогических лабораториях четыре типа гравитационных градиентных трубок. Они отличаются внутренним диаметром, рабочей длиной, градиентом температуры и точностью его поддержания. Примерные характеристики приборов и их назначение приведены в табл. 13.

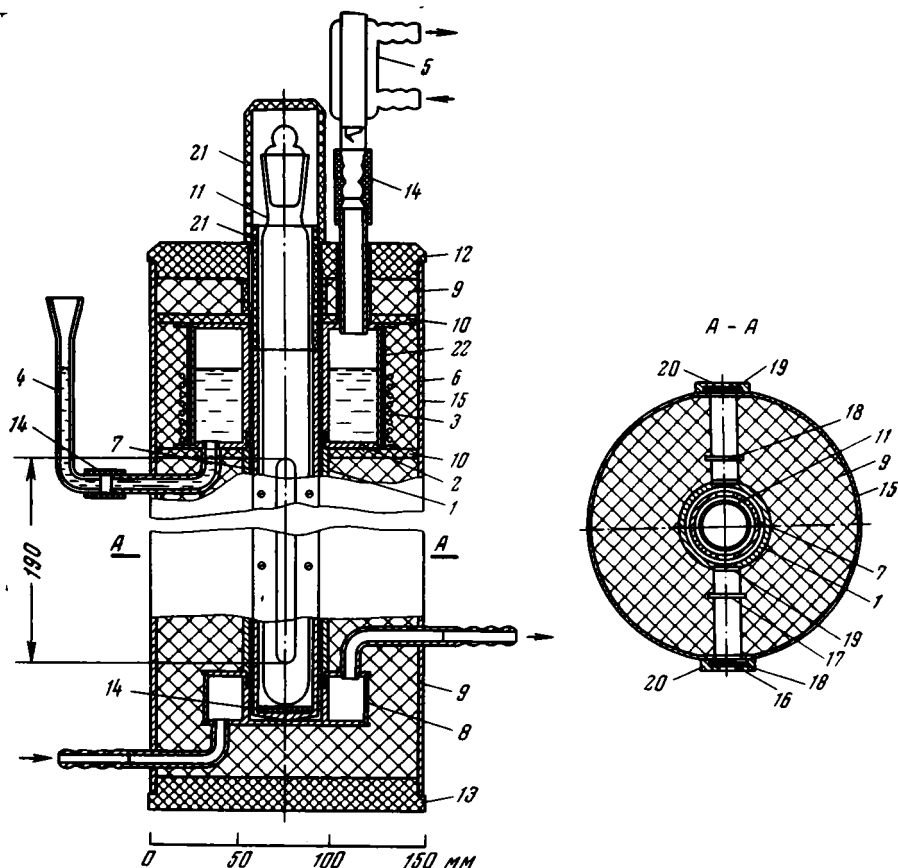


Рис. 43. Схематический разрез гравитационной градиентной трубки без автоматики (конструкция ГИН АН СССР).

1 — внешняя медная трубка; 2 — кипятильник; 3 — нагреватель; 4 — уровнемер; 5 — стеклянный обратный холодильник; 6 — теплоизоляция (асбест); 7 — внутренняя медная трубка (поворачивается на такой угол, чтобы закрывать щель); 8 — теплообменник; 9 — теплоизоляция (пенопласт); 10 — шайбы (текстолит); 11 — стеклянная ювета; 12 — крышка текстолитовая; 13 — дно текстолитовое; 14 — резиновая подкладка; 15 — кожух; 16 — пластинка из органического стекла (со шкалой); 17 — пластинка из органического стекла (со шкалой); 18 — полдюронная пленка (между пластинками органического стекла); 19 — пластинка из органического стекла; 20 — валички для смотровой щели; 21 — крышка (текстолит, органическое стекло); 22 — изоляция нагревателя. При необходимости вместо теплообменника, охлаждаемого водопроводной водой, в низу прибора делают такой же кипятильник, как и наверху, для жидкости, имеющей более низкую температуру кипения при атмосферном давлении, чем жидкость в кипятильнике наверху прибора. Другие детали прибора сделаны так же, как и в приборе с нормальными и контактными термометрами (см. рис. 39).

зерен по плотности. Соответственно в описании прибора для «прецизионного экспрессного определения плотности твердых тел и жидкостей в малых количествах» конструкции Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе АН СССР также отмечается, что «возможно одновременное измерение большого количества образцов (до нескольких сотен)» (проспект из павильона АН СССР, ВДНХ, 1962 г.). Кроме того, указывается, что минимальный размер зерен — 0,1 мм, а чувствительность шкалы — 10^{-7} г/см³ на деление. Так как в реальных условиях эксперимента центр объема зерна неправильной формы размером 0,1 мм определить точнее $\pm 0,01$ мм затруднительно, то для достижения указанной точности измерений градиент температуры должен быть не более $\sim 0,03$ град/см. При этих условиях время, в течение которого зерно

Назначение и характеристики разных типов гравитационных градиентных трубок

Тип	Внутренний диаметр стеклянной трубки, d мм	Рабочая длина прибора l , мм	Градиент температуры κ , град/см	Назначение
I	~10	~250	$0,1 \leq \kappa \leq 1$ $\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \leq 1\%$	Измерение плотности отдельных зерен минералов до четвертого-пятого знака после запятой. Определение гистограммы распределения по плотности зерен данного мономинерального образца до третьего-четвертого знака после запятой. Деление минералов по плотности (навеска $\leq 0,5$ г, фракция $\geq 0,1$ мм) до третьего-четвертого знака после запятой
II	~10	~250	$0,3 \leq \kappa \leq 2$ $\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \leq 2\%$	Массовое измерение плотности отдельных зерен минералов и определение гистограмм распределения по плотности зерен данного мономинерального образца до третьего-четвертого знака после запятой. Деление по плотности минералов (навеска $\leq 0,5$ г, фракция $\geq 0,1$ мм) до второго-третьего знака после запятой
III	~40	~250	$0,3 \leq \kappa \leq 2$ $\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \leq 3\%$	Массовое разделение минералов по плотности (навеска ≤ 10 г, фракция $\geq 0,1$ мм) до второго-третьего знака после запятой.
IV	~40	~100	$\kappa \geq 10$ $\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \leq 3\%$	Разделение смесей более тонких классов зерен минералов

достигает равновесного уровня, будет порядка десятков часов¹. Видимо, в таких случаях метод нельзя называть экспрессным. Тем более, что указанной точности нельзя достичь, если в прибор ввести не одно, а много сотен зерен: агрегация зерен наступит значительно быстрее, чем они достигнут своих равновесных уровней.

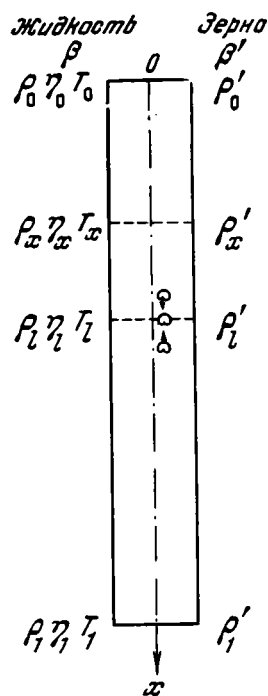
Анализ закономерностей движения зерен в гравитационной градиентной трубке

Все измерения на гравитационной градиентной трубке ведутся после достижения зернами равновесных уровней. Поэтому практически важно знать время установления равновесных уровней находящихся в приборе зерен при заданных условиях эксперимента. Это время можно рассчитать как из уравнения движения зерен, так и непосредственно по закону Стокса (Пелсмекерс, Амелинкс, 1961; Кац, 1962 б). Сделаем оценку этого времени обоими способами вначале при следующих упрощающих задачу условиях.

1. Зерно имеет форму шара.
2. Диаметр столба жидкости в трубке значительно больше диаметра зерна.
3. Жидкость обтекает зерно ламинарным движением.
4. Жидкость несжимаема.
5. Градиент температуры жидкости имеется только в направлении оси трубки.

¹ См. «Анализ закономерностей движения зерен в гравитационной градиентной трубке».

Рис. 44. Сечение столба жидкости в гравитационной градиентной трубке. На равновесном уровне при $x = l$ результирующая сила, действующая на зерно равна нулю; на уровнях $x > l$ или $x < l$ она направлена к равновесному уровню



6. Градиент температуры по оси трубки постоянен во времени и имеет одно и то же значение вдоль всей трубки.

7. Пренебрегаем температурной зависимостью вязкости жидкости, которую считаем постоянной вдоль трубки и равной вязкости жидкости на равновесном уровне зерна.

8. В трубку введено одно зерно.

На рис. 44 приведен схематический разрез столба жидкости в градиентной трубке. Наверху при температуре T_0 плотность жидкости ρ_0 , плотность зерна ρ'_0 , вязкость жидкости η_0 . Внизу при температуре $T_l < T_0$ соответственно будет $\rho_l > \rho_0$, $\rho'_l > \rho'_0$ и $\eta_l > \eta_0$. Ось x выбрана по оси цилиндрического столба жидкости вниз по направлению силы тяжести. На зерно, движущееся в жидкости с градиентом плотности при вышеуказанных условиях, действуют силы сопротивления по закону Стокса

$$f(x) = 6\pi r \eta \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

и результирующая сила тяготения и гидростатического выталкивания

$$F(x) = g v_x [\rho'(x) - \rho(x)], \quad (2)$$

где r — радиус зерна; η — вязкость жидкости; g — ускорение силы тяжести; v — объем зерна; ρ' — плотность зерна; ρ — плотность жидкости.

Если плотность зерна лежит в пределах $\rho_0 < \rho' < \rho_l$, то оно будет двигаться вверх или вниз до тех пор, пока не достигнет равновесного уровня, на котором плотность жидкости равна плотности зерна. Уравнение движения зерна массы m имеет вид

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + f(x) - F(x) = 0. \quad (3)$$

Температура в любой точке с координатой x равна:

$$T_x = T_0 + \kappa \cdot x, \quad (4)$$

где $\kappa = \text{const} < 0$ — градиент температуры вдоль оси x , т. е. сверху вниз на каждый сантиметр длины трубки температура уменьшается на κ .

Обозначим через T_l , ρ_l , ρ'_l соответственно значения температуры, а также плотности жидкости и зерна на его равновесном уровне $x = l$. Пусть зерно движется к равновесному уровню сверху вниз. Согласно эмпирическим закономерностям значения плотности жидкости и зерна в любой точке с координатой x равны:

$$\left. \begin{aligned} \rho_x &= \rho_l / [1 + \beta (T_x - T_l)] \\ \rho'_x &= \rho'_l / [1 + \beta' (T_x - T_l)] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ледовательно:

$$\frac{F(x)}{m} = \frac{g V_x (\rho'_x - \rho_x)}{V_x \cdot \rho'_x} = g \left(1 - \frac{\rho_x}{\rho'_x} \right) \cong -g (T_x - T_l) (\beta' - \beta),$$

так как

$$\rho_l = \rho'_l \quad \text{и} \quad \beta(T_x - T_l) \ll 1.$$

Подставив значение T_x из (4), получим:

$$-\frac{F(x)}{m} = g(T_0 + \kappa \cdot x - T_l)(\beta' - \beta) = -g(T_0 - T_l)(\beta - \beta') + g\kappa(\beta' - \beta)x.$$

Подставив это значение силы и силу трения из (1) в (3), получим окончательное уравнение движения зерна:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + k \cdot \frac{dx}{dt} + Bx - A = 0, \quad (6)$$

где

$$k = \frac{6\pi r \eta}{m} = \frac{2}{9} \cdot \frac{v}{r^2} > 0,$$

$$B = g\kappa(\beta' - \beta) > 0, \quad \text{так как } \beta \gg \beta' \text{ и } \kappa < 0,$$

$$A = g(T_0 - T_l)(\beta - \beta') > 0.$$

Общее решение уравнения (6):

$$x = C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t) + \frac{A}{B}, \quad (7)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= -\frac{1}{2}(k + \sqrt{k^2 - 4B}), \\ \lambda_2 &= -\frac{1}{2}(k - \sqrt{k^2 - 4B}). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Равновесный уровень зерна будет $x = A/B$. При $k^2 - 4B < 0$ решение (7) примет вид

$$x = C \cdot \exp\left(-\frac{k}{2} \cdot t\right) \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{4B - k^2}}{2} \cdot t + \varphi\right) + \frac{A}{B}. \quad (9)$$

Полагая при $t = 0$, $x = 0$ и $\frac{dx}{dt} = 0$, получим:

$$C = -\frac{A}{B \cdot \cos \varphi},$$

где

$$\varphi = -\arctg(k / \sqrt{4B - k^2}).$$

Движение зерна к своему равновесному уровню будет затухающим колебанием¹, амплитуда которого уменьшается со временем по закону $\sim \exp\left(-\frac{k}{2} \cdot t\right)$.

При $k^2 - 4B > 0$ получим²:

$$\left. \begin{aligned} -k &< \lambda_1 < -\frac{k}{2} \\ -\frac{k}{2} &< \lambda_2 < 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Согласно решению (7) зерно достигает своего равновесного уровня со временем по экспоненте. При исследованиях минералов, результаты которых приводятся в настоящей работе, именно по такому закону зерна достигали своего равновесного уровня. Действительно, в большинстве

¹ Только этот вывод и сделан в работе Пелсмеркерс и Амелинкс (1961).

² Случай $K^2 - 4B = 0$ не разбираем, так как он не имеет практического значения.

случаев по условиям эксперимента $v \geq 0,005$ *стокса*, $|\beta' - \beta| \leq 10^{-3}$ *град*⁻¹, $|\kappa| \leq 1$ *град/см*, $r \leq 0,05$ *см*. Следовательно:

$$\left. \begin{aligned} B &= g(\beta' - \beta) \kappa \leq 1 \text{ сек}^{-2}, \\ k &= \frac{9}{2} \cdot \frac{v}{r^2} \geq 3 \text{ сек}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

т. е. $k^2 - 4B > 0$.

Для определения постоянных C_1 и C_2 в (7) предположим, что в начальный момент $t = 0$, $x = 0$ и $\frac{dx}{dt} = 0$. Тогда получим:

$$\begin{aligned} C_1 &= -\frac{A}{2B} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{k^2 - 4B}} \right) \geq 0, \\ C_2 &= -\frac{A}{2B} \left(1 + \frac{k}{\sqrt{k^2 - 4B}} \right) \leq -\frac{A}{B}. \end{aligned}$$

В (7) первый член $C_1 \cdot \exp(\lambda_1 t) \leq C_1 \cdot \exp\left(-\frac{k}{2} t\right)$ быстро затухает и им можно пренебречь по сравнению со вторым членом. Время τ , в течение которого зерно достигает своего равновесного уровня, определяется в основном вторым членом $C_2 \cdot \exp(\lambda_2 t)$. Для оценки τ можно считать, что зерно достигает своего равновесного уровня¹ при $\exp(\lambda_2 t) \cong \cong 0,001$, т. е.

$$|\lambda_2 \cdot \tau| \cong 7. \quad (12)$$

Согласно (8),

$$\lambda_2 = -\frac{k}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4B}{k^2}} \right).$$

Разложим в ряд

$$\left(1 - \frac{4B}{k^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{4B}{k^2} - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{4B}{k^2} \right)^2 - \frac{1}{16} \left(\frac{4B}{k^2} \right)^3 - \dots$$

Следовательно:

$$\lambda_2 = -\frac{k}{2} \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{4B}{k^2} + \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{4B}{k^2} \right)^2 + \frac{1}{16} \cdot \left(\frac{4B}{k^2} \right)^3 + \dots \right]. \quad (13)$$

При $k \geq 10$ (этот случай осуществляется в наших экспериментах чаще всего) в (13) достаточно учитывать лишь первый член:

$$\lambda_2 \cong -\frac{B}{k}, \text{ так как согласно формуле (11), } B \leq 1.$$

Учитывая формулы (6) и (12), получим

$$\tau \cong \frac{7}{|\lambda_2|} \cong \frac{7k}{B} \cong 32 \frac{v}{r^2 g (\beta - \beta') \cdot |\kappa|} \cong 32 \frac{v}{r^2 g \beta \cdot |\kappa|}, \quad \text{так как } \beta_1^* \gg \beta'. \quad (14)$$

Значения β мало изменяются от опыта к опыту и для тяжелых жидкостей близки к $\sim 10^{-3}$ *град*⁻¹. В системе CGS $g\beta \cong 1$ *см.сек*^{-2.град}⁻¹, и численные значения времени τ можно оценивать по формуле:

$$\tau \cong 32 \cdot \frac{v}{r^2 \cdot |\kappa|}, \dots \quad (14a)$$

т. е. время τ пропорционально кинематической вязкости v и обратно

¹ Эта оценка основана на предположении, что рабочая длина градиентной трубки ≤ 200 *мм*, а погрешность измерения разности равновесных уровней репера и зерна $\geq 0,2$ *мм*.

пропорционально градиенту температуры κ и квадрату радиуса зерна r^2 . При $3 \leq k < 10$ в (13) учет второго и третьего членов дает лишь незначительную поправку.

Время τ можно оценить и более простым путем. Очевидно,

$$\rho_x = \rho_0(1 - \beta\kappa x), \\ \rho_x' = \rho_0'(1 - \beta'\kappa x).$$

Согласно третьему исходному условию жидкость обтекает зерно ламинарным движением. Многочисленные прямые наблюдения показали, что время движения зерен к равновесным уровням обусловлено в основном движением зерен с малой скоростью $v \leq 0,1$ см/сек, которая с течением времени уменьшается и при приближении к равновесному уровню стремится к нулю. Так как в большинстве случаев время установления равновесия $\tau \approx 20$ мин (см. ниже), то среднее изменение скорости будет $\sim 0,0001$ см/сек². В этих условиях приближенно можно считать, что в каждый данный момент зерно движется с постоянной скоростью по закону Стокса:

$$v_x = \frac{2}{9} r^2 (\rho_x' - \rho_x) g / \eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g}{\eta} [(\rho_0' - \rho_0) - \kappa (\rho_0' \beta' - \rho_0 \beta) \cdot x] = \\ = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g}{\eta} [\rho_0' - \rho_0 (1 - \beta\kappa x)],$$

так как $\rho_0 \beta \gg \rho_0' \beta'$. Интервал времени, в течение которого зерно пройдет отрезок dx :

$$d\tau = \frac{dx}{v_x} = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{r^2 g [\rho_0' - \rho_0 (1 - \beta\kappa x)]} dx.$$

Время, в течение которого зерно, двигаясь вниз, пройдет расстояние от $x = 0$ до $x = l$, определяется выражением:

$$\tau = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{r^2 g} \int_0^l \frac{dx}{\rho_0' - \rho_0 (1 - \beta\kappa x)} = \frac{9}{2} \cdot \frac{v}{r^2 g \beta \cdot |\kappa|} \cdot \ln \frac{\rho_0' - \rho_0}{\rho_0' - \rho_l}, \quad (15)$$

где $\kappa < 0$, $v = \frac{\eta}{\rho_0}$ — кинематическая вязкость. Если в этой формуле заменить ρ_0 на ρ_1 и ρ_0' на ρ_1' , то получим время, в течение которого зерно, двигаясь вверх, пройдет отрезок l до положения равновесия. Зависимость τ от основных параметров совершенно идентична (14), так как $\beta \gg \beta'$. Численный коэффициент будет тем больше, чем меньше по условиям эксперимента разность между плотностью зерна и плотностью жидкости $(\rho_1' - \rho_l)$ на уровне, который мы принимаем за равновесный при данном значении исходной разности $(\rho_0' - \rho_0)$. Так как длина $l \leq 200$ мм, а погрешность измерения разности равновесных уровней репера и зерна $\Delta l \approx 0,2$ мм, то достаточно считать, что $(\rho_0' - \rho_0)/(\rho_1' - \rho_l) \approx 1000$ аналогично (12) и тогда $\ln(\rho_0' - \rho_0)/(\rho_1' - \rho_l) \approx 7$ в соответствии с (14)¹.

На рис. 45 приведены рассчитанные по формуле (14) зависимости τ от k , а также от диаметра зерна $2r$ при различных значениях кинематической вязкости v тяжелых жидкостей, обычно используемых при исследовании минералов. Соответствующие прямые приведены для значений κ в интервале от $\sim 0,05$ до ~ 2 град/см, который практически осуществляется в градиентных трубках. Эти кривые дают наглядное представление зависимости τ от конкретных условий данного эксперимента. При заданных значениях v , r и κ время τ можно рассчитать по

¹ При этих оценках следует учитывать в (15) не разность $(\rho_0' - \rho_l)$, а меньшую величину $(\rho_1' - \rho_l)$.

формуле (14). По графику (рис. 45) легко оценить, в какой мере зависит τ от изменения одного из параметров v , r или κ , а также для данных условий эксперимента, знак величины $k^2 - 4B \cong k^2 - 4 \cdot |\kappa|$ и определить, по какому закону — затухающего колебания или экспоненте — зерно будет двигаться к своему равновесному уровню. Особенно полезны такие оценки при планировании новых экспериментов. Отметим еще, что при этих оценках за радиус r следует брать половину среднего размера зерна (или наименьшего размера зерен в исследуемой фракции). В качестве кинематической вязкости следует брать значение ν , соответствующее наименьшей возможной температуре в рабочем объеме градиентной трубки; в этом случае мы можем получить лишь завышенное значение τ .

Согласно табл. 2, 3 и графику на рис. 11, для всех исследованных к настоящему времени тяжелых жидкостей $0,4 \cdot 10^{-3} \leq \beta \leq 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. Следовательно, значения τ , получаемые по формуле (14) или графикам на рис. 45 и справедливые при $\beta \cong 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, в действительности могут иметь несколько большие значения (не более чем в 2,5 раза). Их следует умножать на отношение $10^{-3}/\beta$, где β — термический коэффициент объемного расширения жидкости, применяемой в данном эксперименте.

Оценим теперь, в какой мере полученные результаты можно использовать в реальных экспериментах, условия в которых часто резко отличаются от указанных выше и лежащих в основе этих расчетов.

1. Исследуемые зерна имеют форму произвольную, а не шара. Сопротивление движению зависит от формы зерна. Например, при ламинарном движении для шара $F = 6\pi\eta r v$; для плоского круглого диска, движущегося в направлении, перпендикулярном к своей плоскости, $F = 16\pi\eta r v$; для такого же диска, движущегося в своей плоскости, $F = \frac{32}{3}\pi\eta r v$. Даже в этих предельных случаях отличия небольшие. Линейная зависимость сопротивления от радиуса зерна и скорости при ламинарном движении осуществляется при любой форме зерна (Ландау и Лившиц, 1954).

2. При $R \gg r$, где R — радиус измерительной трубки, влияние ее стенок незначительно: оно выражается в том, что в формуле (14) вместо r^2 следует поставить $r^2 / (1 + 2,4 \cdot r/R)$. Следовательно, учет этой поправки несколько увеличит τ . Например, при $R = 10 \cdot r$ поправка достигает $\sim 25\%$ (Физический, практикум, 1962).

3. Практически во всех экспериментах, результаты которых частично приведены в настоящей работе, жидкость в градиентной трубке обтекала зерна ламинарным движением, так как числа Рейнольдса были малыми. Например, при диаметре зерен $2r \leq 0,05 \text{ см}$, так как $v \geq 0,005 \text{ стокс}$ и $v \leq 0,1 \text{ см/сек}$, получим

$$R_L = v \cdot 2r/\nu \leq 1 \text{ (Поль, 1957)}.$$

4. Так как сжимаемость жидкостей $\leq 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$, а гидростатическое давление в градиентной трубке $\leq 0,05 \text{ атм}$, то при измерении плотности с погрешностью $\cong 0,00001 \text{ г/см}^3$ сжимаемостью рабочей жидкости можно пренебречь и соответствующие поправки в результаты измерений не вводить (Кэй и Лэби, 1962).

5. В градиентных трубках, в которых имеются сквозные окна для наблюдения за распределением зерен вдоль трубки, в принципе должны быть градиенты температуры не только вдоль оси, но и по радиусу трубки. Количественно измерить их в трубках конструкции ГИН АН СССР не удалось. Радиальные градиенты во всех случаях вредны, ибо нарушают основной принцип работы градиентной трубки. Но особенно они вредны, когда температура от центра трубки к ее периферии увеличивается:

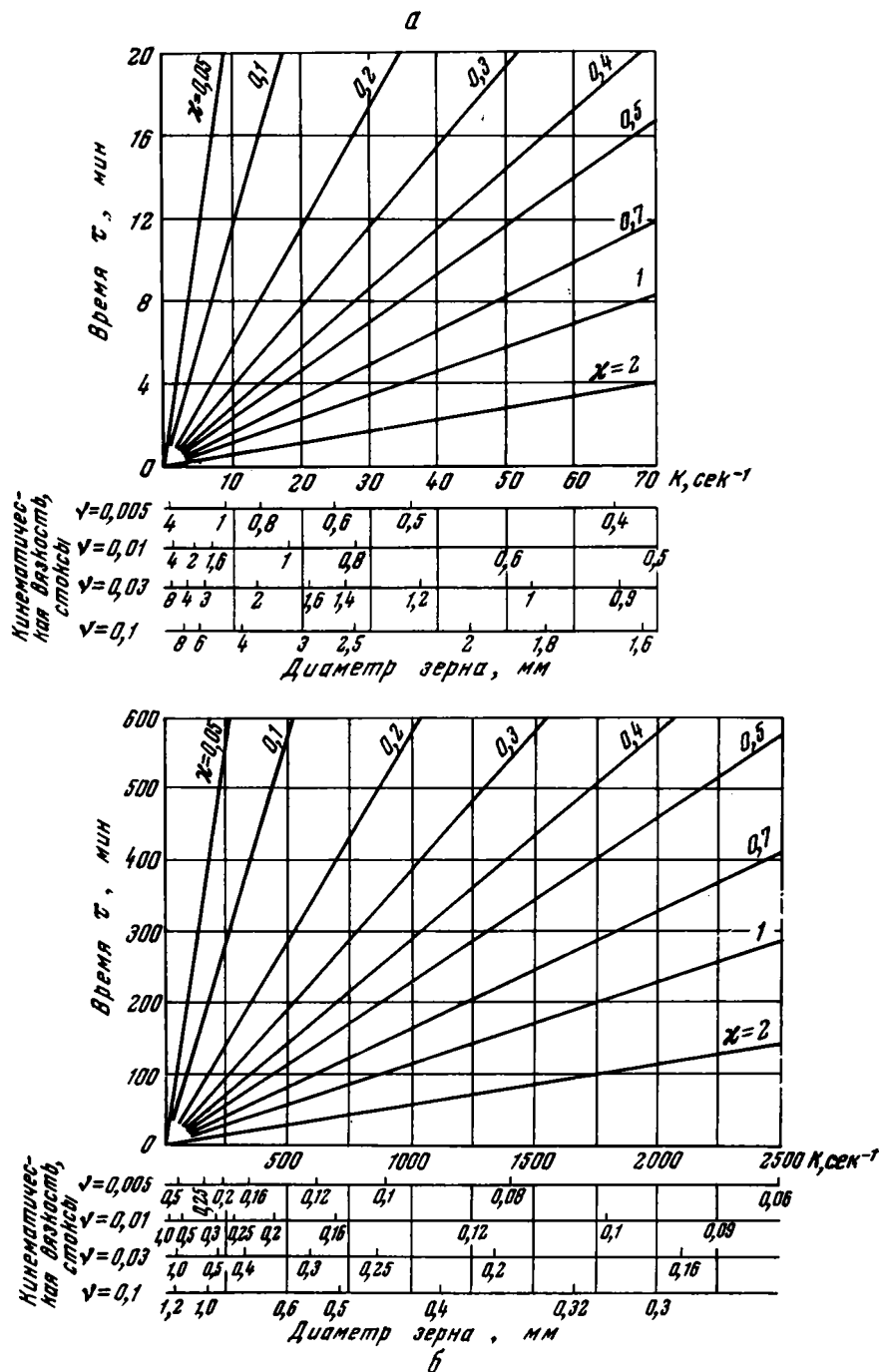


Рис. 45. Зависимость времени τ , в течение которого зерно достигает своего равновесного уровня, от параметров эксперимента: градиента температуры χ , кинематической вязкости рабочей жидкости ν и диаметра зерна $2r$. Кроме того, показана зависимость τ от параметра K , который, в свою очередь, зависит от ν и r (см. формулы (6), (14), на стр. 56,57).

a — при $\tau < 20$ мин и при $K < 70$ сек⁻¹; $б$ — при $\tau < 600$ мин и $K < 2500$ сек⁻¹

такого знака градиент температуры вызывает силу, которая прижимает зерно к стенке трубки.

Во всех конструкциях градиентных трубок у боковой поверхности, где проходит смотровое окно, температура должна быть несколько ниже, чем в остальных местах сечения рабочей части трубки. Однако радиальный градиент температуры составляет, по-видимому, лишь около процента или менее от градиента температуры вдоль оси и практического значения не имеет, судя по результатам как массовых измерений, так и многих контрольных опытов на приборе конструкции ГИН АН СССР (см. рис. 39).

6. Градиент температуры вдоль оси трубки с течением времени практически не меняется. Ряд контрольных измерений с интервалами во многие месяцы показали, что при заданных температурах блоков наверху и внизу прибора градиент температуры по оси меняется лишь на один-два процента от его абсолютной величины. Наибольшее постоянство градиента температуры вдоль оси трубки осуществляется в средней части смотрового окна. Непосредственно у верхнего и нижнего концов окна градиент температуры может изменяться до $\sim 5\%$ от его абсолютной величины в середине трубки. Так как все виды работ на трубке ведутся только с помощью реперов, то соответствующая погрешность будет тем меньше, чем меньше разность равновесных уровней репера и зерен. Эта погрешность при разделении минералов практически совсем не имеет значения, а при измерении плотности зерен, как правило, используют среднюю часть трубки. В отдельных необходимых случаях при измерении плотности до четвертого знака после запятой или точнее эту поправку можно оценить и учесть.

7. Вязкость жидкости значительно меняется с температурой и на разных уровнях трубки в некоторых экспериментах может отличаться до 20—40% от ее абсолютной величины. Предположение, что вязкость жидкости на рабочей длине трубки постоянна и равна ее значению на равновесном уровне, может привести к не вполне правильному значению величины τ . В действительности время τ будет на столько же процентов больше или меньше соответственно, если равновесный уровень ниже или выше исходного уровня зерна.

8. Пожалуй, наибольшее отличие действительного времени установления равновесия исследуемых зерен в градиентной трубке от его рассчитанного значения по формуле (14) может обуславливаться тем, что часто в трубку вводят не одно, а ~ 100 и даже до $\sim 20\,000$ зерен. Это может только увеличить время τ и требует дополнительных теоретических оценок, которые затруднительны. Соответствующий контроль времени τ до сих пор осуществляется путем постановки специальных контрольных опытов, результаты которых показали, что даже при больших количествах зерен в градиентной трубке время τ имеет тот же порядок величины, что и полученные из формулы (14) или графиков на рис. 45, а, б. С увеличением концентрации зерен, уменьшением размера зерен, увеличением кинематической вязкости жидкости и уменьшением градиента температуры наступают условия, при которых вначале замедляется процесс достижения зернами своих равновесных уровней, а затем практически совсем прекращается. Для решения вопроса о предельных концентрациях зерен для нормальной работы градиентной трубки при данных прочих условиях эксперимента планируются дополнительные опыты.

Из изложенного выше следует, что по формулам (14) или графикам (рис. 45, а, б) можно лишь оценить порядок величины τ , а отнюдь не рассчитать численно для реального эксперимента. Поэтому в каждом данном эксперименте, зная порядок величины τ , образец выдерживают в приборе несколько дольше и регистрируют положение образца относи-

тельно репера. Если в течение последнего времени, соразмерного с τ , положение образца относительно репера остается неизменным в пределах погрешности измерений, то можно считать, что образец и репер достигли своих равновесных уровней.

Измерение плотности отдельных зерен минералов

На конкретном примере исследования некоторых зерен аутигенного кварца разберем детали метода измерения плотности отдельных зерен данного минерала. В любом методе сравнения плотности твердого тела с плотностью жидкости измеряют плотность зерна со всеми имеющимися в нем примесями, включениями, дефектами, структуры кристалла и его поверхности¹ и т. д. Какие именно зерна данного образца следует отобрать для определения его плотности, в каждом случае определяется целью исследования. В одном случае необходимо исследовать оптически наиболее чистые зерна, а в другом — зерна с теми или иными включениями. В данном разделе описан метод измерения плотности отдельных зерен минералов, а также на частных примерах показано, в какой степени могут влиять на результаты определений оптически обнаруживаемые дефекты кристаллов. Поэтому исследованию подвергались и зерна с оптически наблюдаемыми дефектами (табл. 14, 15).

Вначале определяют табличное значение плотности исследуемого минерала или методом «тонет-всплывает» оценивают его с точностью $\sim 0,1$ г/см³. Подбирают наиболее близкий по плотности репер. Плотность кварца $\sim 2,65$ г/см³. Поэтому в работе используется универсальный репер с плотностью 2,649 г/см³. Подбирают тяжелую жидкость и растворитель к ней, дающие возможность получить рабочую жидкость в требуемом интервале плотности. Необходимые свойства рабочей жидкости: минимальная растворимость в ней исследуемого образца и неизменность состава смеси с течением времени. Ее составляют с необходимой плотностью с точностью $\sim 0,01$ г/см³. Для кварца мы использовали смесь бромформа либо со спиртом, либо с диметилформамидом с плотностью при комнатной температуре $\sim 2,65$ г/см³. Исследуемые зерна вместе с репером кипятят в спирте в течение 10—15 мин. Затем остатки спирта выливают и стаканчик наполняют рабочей жидкостью. Если работают с тяжелой жидкостью, которая растворяется не в спирте, а в воде, то предварительно остатки спирта в стаканчике заменяют водой. В измерительную стеклянную трубку рабочую жидкость вводят вместе с зернами и репером. Медленно перемешивают содержимое трубки. Помещают ее в прибор — градиентную трубку². Вначале мы исследовали зерна кварца при градиенте температуры 1,25 град/см. В процессе измерения периодически вращают стеклянную трубку и фиксируют температуры блоков или разность температур на рабочей части прибора (или регистрируют это самописцем). В связи с тем, что дно стеклянной трубки и поверхность рабочей жидкости в ней находятся в поле зрения прибора³, исследуемые зерна и репер доступны наблюдению даже и в неравновесном состоянии. Через каждые ~ 10 мин после начала работы по приборной шкале определяют с точностью до ≤ 1 мм уровень середины репера и каждого зерна. Предполагается, что зерна отличимы друг от друга. Из результатов измерений рассчитывают разность уровней репера и каждого зерна

¹ О влиянии растворения поверхности зерен на их плотность см. в работе Б. П. Александрова и др. (1962).

² Прибор включают заранее: стеклянную трубку заполняют рабочей жидкостью с репером и исследуемыми зернами и вставляют в прибор после того, как в его медной трубке уже установлен необходимый градиент температуры.

³ В измерительную трубку рабочей жидкости наливают столько, чтобы была видна поверхность жидкости.

Результаты измерений плотности отдельных зерен аутигенного кварца

Время, час, мин	Уровень репера 2,649 г/см³	Уровень зерен и разность уровней между репером и каждым зерном, Δh мм									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
При градиенте температур $\kappa = 1,25$ град/см											
11.10	193	179	14	184	9	185	8	185	8	180	13
11.20	190	176	14	181	9	183	7	183	7	176	14
11.40	187	173	14	173	12	178	9	178	9	174	13
11.50	187	174	13	176	11	177	10	178	9	174	13
12.00	188	174	14	176	12	178	10	179	9	175	13
12.10	188	174	14	176	12	177	11	178	10	174	14
12.20	188	174	14	176	12	178	10	178	10	175	13
При градиенте температур $\kappa = 0,62$ град/см											
11.40	154	122	32	135	19	113	41	137	17	127	27
11.50	157	132	25	140	17	132	25	142	15	134	23
12.00	156	130	26	138	18	141	15	141	15	132	24
12.20	157	131	26	138	19	142	15	142	15	133	24
12.30	156	130	26	136	20	141	15	141	15	131	25
12.40	156	131	25	137	19	141	15	142	14	132	24
12.50	156	131	25	137	19	142	14	142	14	132	24
При градиенте температур $\kappa = 0,31$ град/см											
13.30	121	62	59	80	41	81	40	86	35	60	61
13.36	118	60	58	75	43	84	34	87	31	68	50
13.45	116	57	59	73	43	83	33	85	31	65	51
13.53	117	59	58	75	42	83	34	85	32	66	51
14.00	117	58	59	75	42	83	34	85	32	66	51
14.11	114	57	57	72	42	83	33	83	31	64	50
14.16	111	55	56	69	42	79	32	81	30	62	49
14.25	110	52	58	69	41	79	31	80	30	60	50
14.31	110	53	57	70	40	79	31	80	30	61	49
14.41	111	54	57	70	41	79	32	81	30	62	49
14.50	110	55	55	69	41	78	32	80	30	61	49
15.01	110	53	57	68	42	77	33	79	31	61	49

Таблица 15

Плотность отдельных зерен аутигенного кварца

Зерна	Средний равно- весный уровень h , мм	Разность уровней репера и зерен Δh мм	Разность плотности репера и зерен $\Delta \rho$, г/см ³	Плотность зерен ρ , г/см ³
Репер — универсальный (шарик из стекла пирекс со впаянной платиновой проволочкой) . .	188	—	—	2,649
1 — обломок кристалла с очень мелкими пузырьковыми включениями	174	14	0,004	2,645
2 — обломок чистого кристалла без видимых дефектов	176	12	0,004	2,645

Таблица 15 (окончание)

Зерна	Средний равновесный уровень h , мм	Разность уровней репера и зерен Δh , мм	Разность плотности репера и зерен $\Delta \rho$, г/см ³	Плотность зерен ρ , г/см ³
3 — обломок чистого кристалла с двумя-тремя мелкими трещинами, примыкающими к поверхности скола	178	10	0,003	2,646
4 — обломок чистого кристалла с серией неглубоких трещин, приуроченных к плоскости скола	178	10	0,003	2,646
5 — идеально чистый обломок кристалла с включениями гематита с одного его края (гематит покрывает стенки полостей в кристалле, см. контрольные опыты)	175	11	0,004	2,645

(табл. 14), строят графики зависимости от времени положения репера и каждого зерна $h = f(\tau)$, а также разности уровней репера и каждого зерна $\Delta h = f(\tau)$ (см. рис. 46,а). На последней кривой по оси ординат, кроме приборной шкалы Δh , показывают соответствующую шкалу плотности $\Delta \rho$ (см. табл. 2). Из этих кривых следует, что равновесные положения репера и зерен устанавливаются через 30—40 мин и в дальнейшем остаются постоянными в среднем в пределах ± 1 мм по приборной

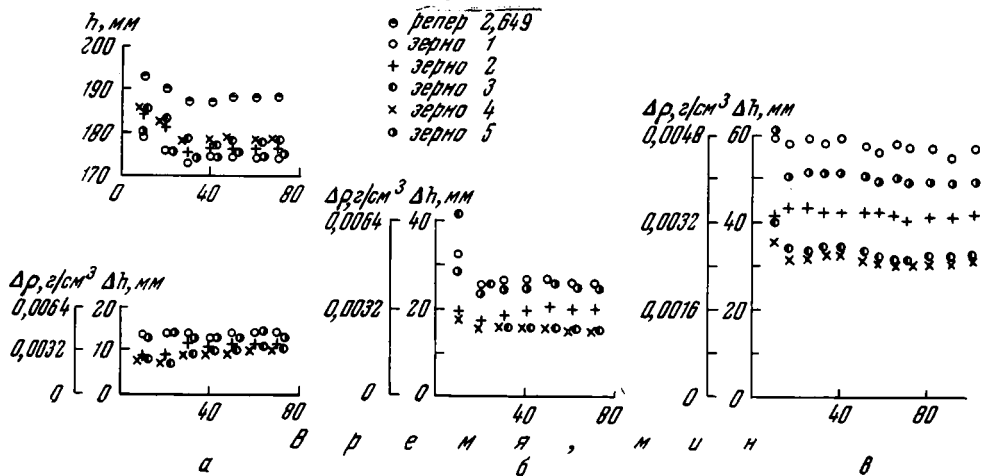


Рис. 46. Измерение плотности отдельных зерен аутигенного кварца (см. табл. 14).

По оси абсцисс — время нахождения зерен в градиентной трубке. По оси ординат: h — уровень репера и зерен в градиентной трубке, Δh — разность уровней репера и зерен, $\Delta \rho$ — разность плотности репера и зерен. Размер зерен: 1 ~ 1 мм, 2 ~ 1,5 мм, 3 ~ 2,5 мм, 4 ~ 2,5 мм, 5 ~ 5 мм

шкале или $\pm 0,0003$ г/см³ по шкале плотности. Используя данные табл. 14, определяем среднее значение равновесного уровня репера и каждого зерна в интервале 40—70 мин после начала измерений, рассчитываем разности их равновесных уровней. По соответствующей шкале плотности определяем разности плотностей репера и каждого зерна. Зная плотность репера, определяем плотность зерна (табл. 15). В первой колонке указаны характеристики оптически видимых дефектов в исследованных зернах. В нашем случае погрешность измерения разности плотностей репера и зерна $\pm 0,0003$ г/см³ значительно менее погрешности измерения плотности репера $\pm 0,001$ г/см³. Общая погрешность измерения плотности

каждого зерна определяется суммой двух величин: систематической и случайной погрешности определения разности плотности репера и зерна¹.

Если плотность исследуемых зерен отличается более чем на $\sim 0,02 \text{ г/см}^3$ от плотности репера, то целесообразно опыт повторить с другим, более близким репером. Если все или часть исследуемых зерен упали на дно или всплыли на поверхность жидкости, то следует подобрать другую рабочую жидкость, а если необходимо, то и репер. В том случае, когда исследуемые зерна в равновесном состоянии находятся во всем поле зрения прибора, а также на поверхности жидкости или на дне трубки, то разные зерна необходимо измерять с разными реперами и соответствующими рабочими жидкостями. Когда исследуемые зерна в равновесном состоянии очень близки или практически соприкасаются

Таблица 16

Разность плотностей $\Delta\rho \text{ г/см}^3$ репера и исследуемых зерен при разных градиентах температуры

№ зерна	Градиент температуры, град/см		
	1,25	0,62	0,31
1	0,004	0,0042	0,0046
2	0,004	0,0030	0,0033
3	0,003	0,0024	0,0026
4	0,003	0,0024	0,0024
5	0,004	0,0038	0,0039

между собой или с репером, то целесообразно опыт повторить с тем же репером, но меньшим градиентом температуры: с уменьшением градиента температуры (которое ведет к уменьшению градиента плотности жидкости вдоль трубки) зерна разойдутся и не будут мешать одно другому занять свои равновесные уровни. Для иллюстрации этого приводим результаты исследования тех же зерен аутигенного кварца в градиентной трубке с градиентами температур $\kappa = 0,62 \text{ град/см}$ и $\kappa = 0,31 \text{ град/см}$ (см. табл. 14; рис. 46б, в). Численные значения разности плотности репера и зерен приведены в табл. 16, причем погрешность этих цифр $\leq 0,0003 \text{ г/см}^3$.

Определение гистограмм распределения по плотности зерен исследуемого образца

Измерение в одной жидкости. Вначале рассмотрим случай, когда зерна исследуемого мономинерального образца имеют плотность в пределах $\leq 0,05 \text{ г/см}^3$, т. е. когда все распределение можно измерить в одной рабочей жидкости в градиентной трубке. Измерение осуществляется в следующем порядке. Образец рассеивают на фракции. Отсчитывают подряд ~ 70 зерен исследуемой фракции. Такое ограниченное число зерен следует брать для измерения потому, что сосчитать на 1 см длины поля зрения трубки (при диаметре $\sim 1 \text{ см}$) более 20 зерен бывает затруднительно, а распределение зерен природных образцов минералов по плотности часто имеет резко выраженный максимум. Не следует предварительно чистить образец от таких зерен, которые имеют те или иные включения: гистограмма распределения зерен природного образца является более полной характеристикой его, чем соответствующая гистограмма образца, искусственно очищенного (смотри раздел

¹ В настоящее время эти измерения проводятся значительно точнее.

«Разделение минералов»¹. Определяют табличное значение плотности образца. Подбирают репер (или реперы). Составляют рабочую жидкость с необходимой плотностью с точностью $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$. Кипятят в спирте исследуемые зерна и репер. Заменяют спирт рабочей жидкостью, которую вместе с зернами и репером вводят в стеклянную трубку. Содержимое трубки медленно перемешивают. Помещают ее в прибор с максимальным градиентом температуры. По истечении времени, достаточного для установления равновесного положения зерен и репера ($\sim 30\text{—}40 \text{ мин}$), определяют по приборной шкале положение репера с точностью до $\leq 1 \text{ мм}$ и число зерен на каждом сантиметре длины трубки. Затем через последующие ~ 15 и $\sim 30 \text{ мин}$ эти измерения делают второй и третий раз. Как правило, в пределах погрешности все три измерения дают одинаковые распределения. Иногда бывает, что первое измерение имеет отклонения несколько больше, чем пределы погрешности. В этом случае через последующие $\sim 15 \text{ мин}$ производят четвертое измерение, а первое не учитывают. Из трех измерений определяют средние значения числа зерен на каждом сантиметре длины трубки. Их сумма дает общее число зерен, по которому в действительности определяется гистограмма. Обычно это число находится в пределах 55—60, так как часть из исходных 70 зерен теряется на стекле, где их отсчитывают под биноклем, в стаканчике, в котором их кипятят в спирте, и на поверхности верхней части стеклянной трубки, свободной от рабочей жидкости и не попадающей в поле зрения прибора. По средним значениям определяют процент зерен на каждом сантиметре длины трубки от наблюдаемого общего числа зерен (табл. 17—19). Затем строят гистограмму: по оси абсцисс откладывают приборную шкалу, а по оси ординат — частоту n_i/n (%). на данном уровне (рис. 47)². Один из образцов кварца (рис. 47, в) имел небольшой разброс по плотности и поэтому измерялся при малом градиенте температуры $\kappa = 0,31 \text{ град/см}$.

Риской (или рисками) отмечают положение репера (или реперов) на приборной шкале с точностью $\leq 1 \text{ мм}$. Шкалу плотности, соответствующую термическому коэффициенту объемного расширения рабочей жидкости и градиенту температуры при измерениях, совмещают с приборной шкалой так, чтобы действительное положение репера в эксперименте совпадало с реперной риской на шкале плотности; так приборную шкалу заменяют шкалой плотности (рис. 47 а, з). Все не отмеченные здесь приемы эксперимента выполняют так же, как и в случае измерения плотности отдельных зерен.

Измерение в смежных жидкостях. Отметим теперь ряд характерных деталей эксперимента в тех случаях, когда зерна исследуемого образца имеют плотности в пределах $\geq 0,05 \text{ г/см}^3$, т. е. когда все распределение нельзя измерить в одной рабочей жидкости в градиентной трубке даже с большим градиентом температуры. В этих случаях используют метод измерения в ряде смежных жидкостей. Обычно этот метод применяют при исследовании мономинеральных образцов с резко отличными типами зерен (имеющими большой разброс по плотности) и поликомпонентных образцов (например, полевых шпатов гранита, граувакк и др.).

¹ Однако, если по условиям эксперимента следует определять плотность лишь чистых зерен, выбранных из данного природного образца, то, вероятно, более правильно измерять плотность отдельных зерен и сопоставлять ее с результатами анализа чистоты зерен, например оптическими методами. Естественно, что и для отобранных чистых зерен можно определить гистограмму, но она будет характеризовать не только специфические особенности образования этого минерала, но и элементы субъективные, проявившиеся при оценке чистоты отбираемых зерен из образца.

² n_i — число зерен на 1 см длины трубки на данном уровне; n — общее число со- считанных зерен.

**Результаты измерений распределения по плотности зерен кварца
из кварц-молибденовой жилы**

(месторождение Джанат, Центральный Казахстан).

Обр. 31-Л. Фракция 0,25—0,5 мм.

Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Репер 2,647 г/см³.

Градиент температуры $\kappa = 1,25$ град/см

Интервал уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее из трех измере- ний	Процент зерен
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение		
70—80	1	—	—	0,3	0,6
80—90	—	—	—	—	—
90—100	—	—	1	0,3	0,6
100—110	1	7	2	3,3	6,2
110—120	2	10	7	6,3	11,9
120—130	7	5	10	7,3	13,8
130—140	14	12	13	13	24,5
140—150	10	9	12	10,3	19,4
150—160	11	10	7	9,3	17,5
160—170	4	1	3	2,7	5,1
Сумма	50	54	55	53	99,6
Положение репера .	169	169	169	—	—

Примечание. Ни у поверхности жидкости от уровня 70 мм и выше, ни у дна трубки от 170 мм и ниже зерен нет.

Таблица 18

Результаты измерений распределения по плотности зерен кварца из пегматита

(Золотоношский массив, Северный Казахстан).

Обр. 1. Фракция 0,25—0,5 мм.

Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Репер 2,647 г/см³.

Градиент температуры $\kappa = 1,25$ град/см

Интервал уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее из трех измерений	Процент зерен
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение		
120—130	5	5	5	5	8,2
130—140	12	11	10	11	18,2
140—150	15	14	14	14,3	23,4
150—160	18	16	17	17	27,9
160—170	15	14	12	13,7	22,5
Сумма	65	60	58	61	100
Положение репера .	167	166	165	—	—

Примечание. Ни у поверхности жидкости от уровня 120 мм и выше, ни у дна трубки от 170 мм и ниже зерен нет.

Результаты измерений распределения по плотности зерен дымчатого кристалла кварца
(Ново-Романовское месторождение, Зерендинский массив, Северный Казахстан).

Обр. 46-Л. Фракция 0,25—1,0 мм.

Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Репер — 2,647 г/см³

Интервал уровня в трубке, мм	Опыт 1. κ = 1,25 град/см; N = 70			Опыт 2. κ = 1,25 град/см; N = 25			Опыт 3. κ = 0,31 град/см; N = 70			Среднее из второго и третьего измерений	Процент зерен
	Число зерен			Число зерен			Число зерен				
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение		
20—30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30—40	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1,9
40—50	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
50—60	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1,9
60—70	—	—	—	—	—	—	—	1	—	0,5	0,9
70—80	—	—	—	—	—	—	2	—	1	0,5	0,9
80—90	—	—	—	—	—	—	2	1	2	1,5	2,8
90—100	—	—	—	—	—	—	3	5	12	8,5	15,7
100—110	—	—	—	—	—	—	12	23	23	23	42,6
110—120	—	—	—	—	—	—	22	19	13	16	29,6
120—130	—	—	—	1	—	—	9	2	—	1	1,9
130—140	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—
140—150	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0,5	0,9
150—160	—	1	—	1	2	2	—	1	—	0,5	0,9
160—170	1	—	1	16	17	18	1	—	—	—	—
170—180	2	5	7	—	—	—	—	—	—	—	—
180—190	≥25	≥25	≥25	—	—	—	—	—	—	—	—
190—200	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
200—210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	—	—	—	18	19	20	56	54	54	54	100
Положение репера . .	182	181	181	159	162	163	101	100	99	—	—

Примечание. Ни у поверхности жидкости, ни у дна трубки зерен нет. Результаты опытов 1 и 2 не рассчитывались; в опыте 2 измерения проводились при меньшем количестве зерен. Результаты первого измерения в опыте 3 не учитывались при подсчете средних значений: к моменту первого измерения не все зерна еще достигли своего равновесного уровня. N — общее число зерен.

Метод смежных жидкостей заключается в следующем. Образец всегда исследуют только при одном и том же максимальном градиенте температуры и не менее чем с двумя реперами. Вначале образец исследуют в одной жидкости. При этом в общем случае зерна в равновесном состоянии могут оказаться во всем поле зрения прибора, а также плавать на поверхности жидкости и лежать на дне трубки. Затем образец исследуют в такой более тяжелой смежной жидкости, в которой репер, находившийся в равновесном состоянии в первом измерении в нижней части поля зрения, сейчас был бы в равновесном состоянии в верхней части поля зрения, а новый репер (для этого образца он будет третьим) был бы в нижней части поля зрения. Если и во втором эксперименте зерна заполняют поле зрения до дна трубки и лежат на нем, то образец исследуют в такой третьей более тяжелой жидкости, в которой третий

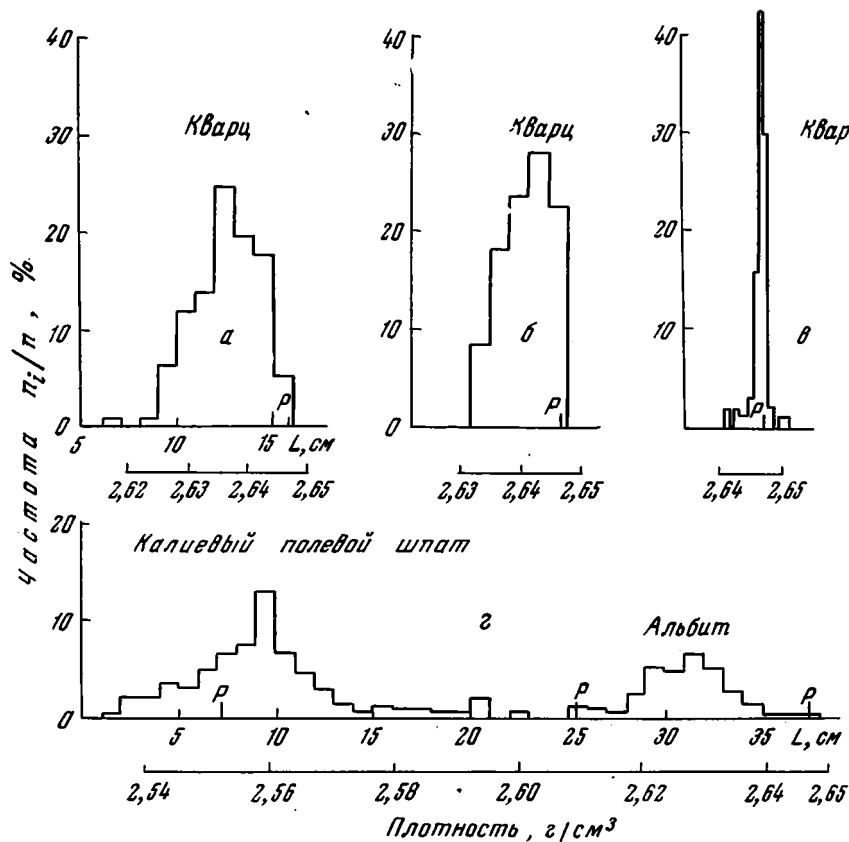


Рис. 47. Гистограммы распределения зерен по плотности. По оси абсцисс отложена плотность, а на кривых а и г также и приборная шкала; по оси ординат — процент зерен, приходящихся на интервал плотности $\Delta\rho = 0,0032 \text{ г/см}^3$, а на кривой в — на интервал $0,0008 \text{ г/см}^3$.

Характеристика образцов: а — кварц из кварц-молибденовой жилы, месторождение Джанат, Центральный Казахстан (см. табл. 17); б — кварц из пегматита, Золотоношский массив, Северный Казахстан (см. табл. 18); в — дымчатый кристалл кварца из Ново-Романовского месторождения, Зерендинский массив, Северный Казахстан (см. табл. 19); г — полевые шпаты из гранита Приморья (М. Я. Кац, Ф. А. Летников и А. В. Красильникова, неопубликованные результаты совместных исследований; Кац и Муравьев, 1966; см. табл. 20—23).

репер, находившийся во втором эксперименте в нижней части поля зрения, оказался бы в равновесном состоянии в верхней части поля зрения. Эти эксперименты следует продолжать с новыми реперами и более тяжелыми смежными жидкостями до тех пор, пока не будет зерен ни на дне трубки, ни в равновесном состоянии в самой нижней части поля зрения трубки. Аналогично образец исследуют в таких более легких, по сравнению с первым опытом, смежных жидкостях, в каждой из которых репер, находившийся в равновесном состоянии в опыте с предыдущей, более тяжелой жидкостью в верхней части поля зрения, находил бы в равновесном состоянии в нижней части поля зрения. В последней, наиболее легкой жидкости зерна не должны плавать на ее поверхности и находиться во взвешенном состоянии в самой верхней части поля зрения трубки.

Число зерен исследуемого образца, которое целесообразно использовать в каждом эксперименте этим методом измерения в смежных жидкостях, естественно, определяется интервалом плотности, в котором находятся зерна образца. В принципе на число исследуемых зерен могут влиять некоторые характерные особенности гистограмм. Оптимальным

можно считать такое число зерен, при котором даже в местах пиков гистограммы на сантиметр длины трубки приходилось бы не более ~ 20 зерен. Опыт работы показал, что если образец необходимо исследовать в трех смежных жидкостях, то достаточно брать ~ 150 зерен, а если в четырех-пяти жидкостях, то ~ 200 зерен и т. д.

Для наиболее простого построения гистограмм распределения зерен по плотности с использованием результатов экспериментов методом смежных жидкостей можно идти по одному из двух возможных путей: а) некоторое число зерен (например, 200) исходного образца последовательно исследовать во всех необходимых смежных жидкостях; б) для исследования в каждой необходимой смежной жидкости брать новые зерна, причем во всех опытах идентичным методом из исходного образца — строго одно и то же число зерен (например, 200). Контрольные опыты подтвердили, что оба пути дают в пределах погрешности измерений один и тот же результат. Но опыт работы в лаборатории показал, что, если имеется достаточное количество материала, второй путь более удобен и требует меньше времени¹.

В каждом эксперименте определяют равновесное положение реперов с точностью ≤ 1 мм и число зерен на каждом сантиметре длины поля зрения трубки. Однако для расчета гистограммы следует учитывать не все зафиксированные зерна; на некоторых участках шкалы плотности зерна подсчитываются дважды в двух смежных жидкостях, но на гистограмме их следует учитывать один раз. Остальные, не указанные здесь, приемы эксперимента выполняют так же, как и с одной рабочей жидкостью. В качестве иллюстрации изложенного выше в табл. 20—24 приведены результаты измерений распределения зерен по плотности полевых шпатов из гранита (обр. 489, Приморье) и граувакк, состоящих в основном из зерен стекловатого базиса эффузивов (обр. 149, Карагандинский бассейн). Гистограммы, построенные по этим таблицам, приведены на рисунках 47, г и 48. Цифры, стоящие в первой колонке табл. 23 и 24 и указывающие порядковый номер интервалов при измерении в методе смежных жидкостей, по существу представляют совмещенную сантиметровую приборную шкалу. Совмещение результатов измерений, полученных в каждом двух смежных жидкостях, заключается в наложении интервалов, в которых находится один и тот же репер в двух смежных опытах — один раз наверху трубки, в более тяжелой жидкости, а другой раз внизу — в более легкой жидкости. В тех интервалах, где число зерен подсчитывалось дважды (в двух смежных жидкостях), учитывается среднее число зерен по двум измерениям. Процент зерен (в последней графе) берется относительно суммы средних значений числа зерен, зафиксированных во всех интервалах.

Переход от приборной шкалы к шкале плотности в методе смежных жидкостей показан на примере обр. 489 (табл. 23 и рис. 47, г). На графике построена гистограмма: по оси ординат отложен, как обычно, процент зерен на единичный интервал плотности, а по оси абсцисс — совмещенная приборная шкала. Затем приборную шкалу так совмещают со шкалой плотности, соответствующей условиям данного эксперимента (значениям термического коэффициента объемного расширения рабочей жидкости и градиента температуры в приборе), чтобы равновесное положение всех использованных реперов (указаны рисками на приборной шкале) наиболее близко совпадали с их положениями на шкале плотности.

Измерение весовой гистограммы. Обычно наибольший интерес представляет детальное изучение плотности образца параллельно

¹ Ввиду потерь зерен в каждом эксперименте при первом методе все равно приходится добавлять некоторое количество новых зерен до стандартного числа (например, до 200).

Результаты измерений распределения по плотности зерен полевых шпатов из гранита

(калиевый полевой шпат и альбит).

Обр. 489. Фракция 0,25—0,2 мм. Исходное число зерен в каждом опыте 100. Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Реперы 2,647; 2,609; 2,554 г/см³. Градиент температуры $\alpha = 1,25$ град/см.

Опыт 1

Интервал уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее из трех измерений
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	
60—70	—	1	—	0,3
70—80	2	3	1	2
80—90	1	4	1	2
90—100	2	4	4	3,3
100—110	3	4	2	3
110—120	2	5	7	4,7
120—130	9	6	7	7,3
130—140	8	10	10	9,3
140—150	17	13	14	14,7
150—160	9	4	3	5,3
160—170	3	2	4	3
170—180	3	3	2	2,7
180—190	3	2	1	2
190—200	1	1	1	1
200—210	—	1	1	0,7
210—220	1	2	2	1,7
220—230	1	1	1	1
Сумма	65	66	61	—
Положение репера 2,554 г/см ³	135	131	131	—

Примечание. У поверхности жидкости от уровня 60 мм и выше зерен нет. На дне трубки есть зерна.

Таблица 21

Результаты измерений распределения по плотности зерен полевых шпатов из гранита

Обр. 489. Условия опыта те же, что и в опыте 1

Опыт 2

Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее		Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение				Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	
10—20	8	3	4	5		60—70	6	2	1	3
20—30	6	4	6	5,3		70—80	2	—	—	0,7
30—40	10	11	9	10		80—90	—	1	—	0,3
40—50	5	9	7	7		90—100	1	2	2	1,7
50—60	8	5	5	6		100—110	1	0	0	0,3

Таблица 21 (окончание)

Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее	Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение			Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	
110—120	2	1	0	1	190—200	2	2	2	2
120—130	—	—	2	0,7	200—210	2	1	3	2
130—140	—	1	1	0,7	Сумма	56	45	44	—
140—150	2	2	2	2					
150—160	—	—	—	—	Положение реперов 2,554 г/см ³	20	20	20	—
160—170	1	1	—	0,7					
170—180	—	—	—	—					
180—190	—	—	—	—					
					2,609 г/см ³	195	195	195	—

Примечание. У поверхности жидкости и у дна трубки есть зерна.

Таблица 22

Результаты измерений распределения по плотности зерен полевых шпатов из гранита
Обр. 489. Условия опыта те же, что и в опыте 1

Опыт 3

Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее	Интервалы уровня в трубке, мм	Число зерен			Среднее
	Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение			Первое измерение	Второе измерение	Третье измерение	
20—30	—	—	—	—	120—130	1	—	3	1,3
30—40	1	—	—	0,3	130—140	—	1	—	0,3
40—50	—	—	—	—	140—150	—	1	—	0,3
50—60	—	2	—	0,7	150—160	1	—	—	0,3
60—70	1	3	3	2,3	Сумма	30	33	25	—
70—80	8	5	2	5					
80—90	4	6	4	4,7	Положение реперов 2,609 г/см ³	18	18	20	—
90—100	7	7	5	6,3					
100—110	3	5	7	5					
110—120	4	3	1	2,7	2,647 г/см ³	155	155	155	—

Примечание. На поверхности жидкости есть зерна, у дна трубки ниже уровня 160 мм зерен нет.

Таблица 23

Результаты измерения гистограммы распределения по плотности
зерен обр. 489
(полевые шпаты гранита)

№ пп	Среднее число зерен			Среднее по трем опытам	Процент зерен
	Первый опыт	Второй опыт	Третий опыт		
1				—	—
2				—	—

Таблица 23 (окончание)

№ пп	Среднее число зерен			Среднее по трем опытам	Процент зерен
	Первый опыт	Второй опыт	Третий опыт		
3				—	—
4				—	—
5	0,3			0,3	0,32
6	2			2	2,10
7	2			2	2,10
8	3,3			3,3	3,47
9	3			3	3,15
10	4,7			4,7	4,94
11	7,3 P	5		6,2	6,51
12	9,3	5,3		7,3	7,67
13	14,7	10		12,4	13,02
14	5,3	7		6,4	6,72
15	3	6		4,5	4,73
16	2,7	3		2,9	3,05
17	2	0,7		1,4	1,47
18	1	0,3		0,7	0,74
19	0,7	1,7		1,2	1,26
20	1,7	0,3		1	1,05
21	1	1		1	1,05
22		0,7		0,7	0,74
23		0,7		0,7	0,74
24		2		2	2,10
25		—		—	—
26		0,7		0,7	0,74
27		—		—	—
28		—		—	—
29		2 P	0,3	1,2	1,26
30		2	—	1	1,05
31			0,7	0,7	0,74
32			2,3	2,3	2,42
33			5	5	5,25
34			4,7	4,7	4,94
35			6,3	6,3	6,62
36			5	5	5,25
37			2,7	2,7	2,84
38			1,3	1,3	1,37
39			0,3	0,3	0,32
40			0,3	0,3	0,32
41		P	0,3	0,3	0,32
42			—	—	—
43			—	—	—
44			—	—	—
45			—	—	—
46			—	—	—
Сумма	—	—	—	95,2	99,93

Примечание. Рисками указаны положения реперов (P) соответственно 2,554; 2,609; 2,647 г/см³. Линиями ограничены результаты каждого опыта.

Сводная таблица результатов измерения распределения плотности зерен, состоящих главным образом из обломков стекловатого базиса эффузивов

(обр. 149, граувакковый песчаник угленосной толщи Караганды). Фракция 0,2—0,25 мм. Исходное число зерен в каждом опыте 200. Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Реперы: 2,455; 2,494; 2,502; 2,554; 2,609; 2,647 г/см³.
Градиент температуры $\kappa = 1,25$ град/см

№ пп	Среднее число зерен					Среднее по пяти опытам	Процент зерен
	Первый опыт	Второй опыт	Третий опыт	Четвертый опыт	Пятый опыт		
1	—					—	—
2	—					—	—
3	—					—	—
4	0,3					0,3	0,17
5	—					—	—
6	—					—	—
7	—					—	—
8	0,3					0,3	0,17
9	1					1	0,58
10	0,3					0,3	0,17
11	—					—	—
12	—					—	—
13	1,3					1,3	0,75
14	0,7					0,7	0,41
15	0,7					0,7	0,41
16	1,7					1,7	0,99
17	3,3	1				2,2	1,28
18	0,7	—				0,4	0,22
19	0,3	1,7				1	0,58
20	1,3	0,3				0,8	0,46
21		2				2	1,16
22		2,7				2,7	1,57
23		1				1	0,58
24		0,3				0,3	0,17
25		0,3				0,3	0,17
26		2,3				2,3	1,33
27		1				1	0,58
28		2,7				2,7	1,57
29		1,3				1,3	0,75
30		1,7				1,7	0,99
31		2,3				2,3	1,33
32		3,7				3,7	2,15
33		3				3	1,74
34		1				1	0,59
35		2,3				2,3	1,33
36		3	2			2,5	1,45
37			5,3			5,3	3,07
38			5			5	2,90
39			4			4	2,32
40			7			7	3,48
41			2,3			2,3	1,33
42			6,7			6,7	3,89
43			3,3			3,3	1,91
44			5,1			5,1	2,96

Таблица 24 (окончание)

№ пп	Среднее число зерен					Среднее по пяти опытам	Процент зерен
	Первый опыт	Второй опыт	Третий опыт	Четвертый опыт	Пятый опыт		
45			9			9	5,22
46			10,3			10,3	5,97
47			10,7			10,7	6,21
48			10			10	5,80
49			8,7			8,7	5,05
50			4,7			4,7	2,73
51			4	9,7		6,9	4,00
52			4,7	10		7,4	4,29
53			2,3	3,3		2,8	1,62
54			3,3	3		3,2	1,90
55				4,3		4,3	2,49
56				1,3		1,3	0,75
57				0,3		0,3	0,17
58				1		1	0,58
59				—		—	—
60				0,3		0,3	0,17
61				2,3		2,3	1,33
62				0,7		0,7	0,41
63				2		2	1,16
64				4		4	2,32
65				3,3	1	2,2	1,28
66				0,7	2,7	1,7	0,99
67				—	0,3	0,15	0,09
68				—	—	—	—
69				—	—	—	—
70				—	—	—	—
71				—	—	—	—
72				—	—	—	—
Сумма	—	—	—	—	—	171,5	100,3

с исследованием других минералого-петрографических характеристик различных типов зерен, как правило, обнаруживаемых в различных фракциях, выделенных по плотности из данного образца. Пример такого исследования одного из образцов мономинерального кварцевого песка приведен далее (см. рис. 64). Результаты изучения гистограммы распределения по плотности одного из образцов грауваккового песчаника (обр. 333, Карагандинский бассейн) иллюстрируют возможность аналогичных исследований таких образцов, у которых плотности зерен растянуты на интервал $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$ и более. Этот образец измерен двумя методами: 1) методом подсчета числа зерен на каждом сантиметре длины градиентной трубки при исследовании малого числа зерен (~ 200) в смежных жидкостях; 2) методом разделения $\approx 20\,000$ зерен (746 мг) в градиентной трубке в заданных интервалах плотности и последующего взвешивания на аналитических весах каждой выделенной фракции (табл. 25, рис. 49). Гистограммы показывают, что оба метода в пределах погрешности измерений дают идентичные результаты (обе гистограммы приведены в одном и том же масштабе¹).

¹ Об их статистических характеристиках см. табл. 30.

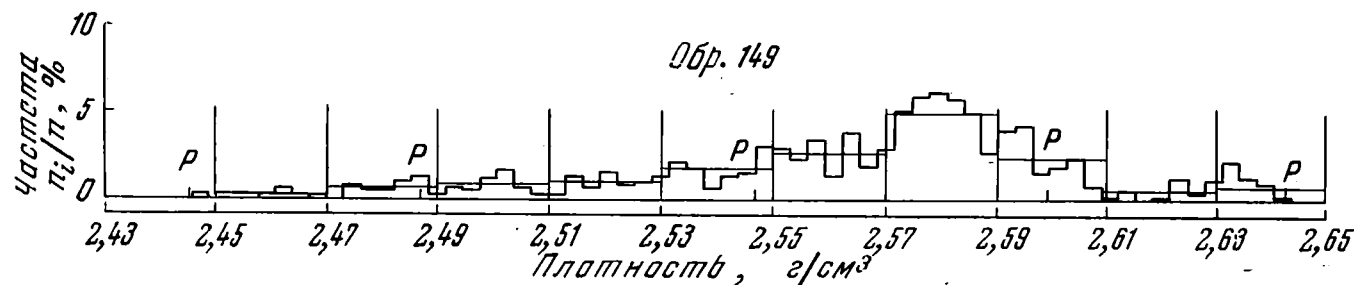


Рис. 48. Гистограмма распределения по плотности зерен грауваккового песчаника Караганды, состоящего в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов (обр. 149; см. табл. 24).

По оси абсцисс отложена плотность, по оси ординат — процент зерен, приходящийся на интервал плотности $\Delta\rho = 0,0032 \text{ г/см}^3$ (М. Я. Кац и В. Д. Шутов, неопубликованные результаты совместных исследований). О разбивке кривой на 11 интервалов см. ниже

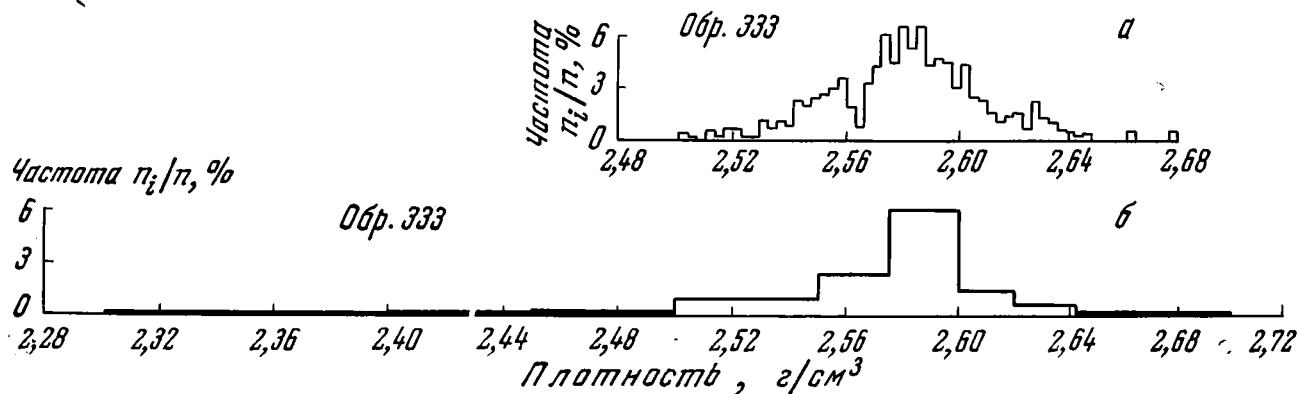


Рис. 49. Гистограммы распределения по плотности зерен грауваккового песчаника Караганды, состоящего в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов (обр. 333). Фракция 0,2 — 0,25 мм. Рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта.

По оси абсцисс отложена плотность, по оси ординат — процент зерен, приходящийся на интервал плотности $\Delta\rho = 0,0032 \text{ г/см}^3$. Для кривой *a* — процент от общего числа 195 зерен; для кривой *б* — процент от общего веса обр. 746 мг (М. Я. Кац и В. Д. Шутов, неопубликованные результаты совместных исследований)

Из вышеприведенных результатов измерений (табл. 14—25, рис. 46—49) можно сделать ряд выводов.

1. Определяемые гистограммы распределения зерен по плотности имеют сугубо статистическое значение. Лишь общая форма гистограмм и их статистические характеристики воспроизводятся в пределах соответствующих погрешностей в идентичных опытах, но отнюдь не измеряемое число зерен на каждом сантиметре длины трубки (см. раздел «Контрольные опыты»).

Таблица 25

Результаты измерений весовым методом распределения по плотности зерен легкой фракции грауваккового песчаника, состоящего в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов

(обр. 333, Карагандинский бассейн). Исходная навеска 746 мг. Размер зерен 0,2—0,25 мм. Реперы: 2,417; 2,455; 2,502; 2,555; 2,609; 2,647 г/см³

Интервал по шкале плотности, $\Delta\rho$ г/см ³	Вес выделенных фракций, мг	Процент от исходной навески на интервал плотности 0,0032 г/см ³	Интервал по шкале плотности, $\Delta\rho$ г/см ³	Вес выделенных фракций, мг	Процент от исходной навески на интервал плотности 0,0032 г/см ³
2,300—2,400	3,0	0,01	2,575—2,600	357,0	6,0
2,400—2,450	7,3	0,06	2,600—2,620	63,1	1,3
2,450—2,500	14,7	0,13	2,620—2,642	31,6	0,6
2,500—2,550	119,4	1	2,642—2,670	9,0	0,07
2,550—2,575	141,0	2,4			

2. Весовая гистограмма, снятая на большом числе зерен ($\geq 20\,000$), дает гораздо больше сведений о плотности данного образца, чем гистограмма, измеренная на малом числе зерен (~ 200). Из сопоставления гистограмм на рис. 49 можно заключить, что при исследовании малого числа зерен совсем не были обнаружены в образце самые легкие и самые тяжелые зерна. Между тем статистические характеристики обеих гистограмм в пределах погрешности измерений идентичны (см. табл. 30). Кроме того, как уже указывалось, при определении весовой гистограммы возможно одновременное исследование минералого-петрографических характеристик разных типов зерен в данном образце (оптическим, химическим, структурным и другими методами).

3. Положение реперов в процессе измерения распределения зерен иногда бывает более устойчивым — в пределах ± 1 мм и точнее, а иногда менее устойчивым — в пределах нескольких миллиметров. При калибровке реперов и при измерении плотности отдельных зерен положение их в градиентной трубке более устойчивое, чем положение реперов при измерении распределения на том же приборе, в особенности в тех случаях, когда зерна образца сильно растянуты по шкале плотности. Так как реперы обычно имеют больший размер, чем зерна, то при движении к своим равновесным уровням некоторые зерна могут случайно тормозиться репером, что, вероятно, в какой-то мере может объяснить наблюдаемые иногда непостоянства равновесного положения реперов и их относительного расположения. Эти непостоянства, как правило, находятся в пределах погрешностей измерения ($\leq 0,001$ г/см³).

4. В отдельных опытах при первом, втором и третьем измерениях распределения по плотности зерен данного образца общее число зерен, регистрируемых на всем поле зрения трубки, неодинаково. По-видимому, это обусловлено не только субъективными ошибками исследователя, но также взаимодействием зерен между собой, с поверхностной пленкой рабочей жидкости и т. д. Зерна к стенкам трубки не прилипают: иначе

не было бы узких распределений, наблюдаемых в ряде случаев (табл. 19). Прилипающее изредка зерно легко отличимо от взвешенных, так как оно вращается вместе с трубкой. Но агрегация зерен (кварца, полевого шпата, стекол и др.) отмечалась при неоднократных наблюдениях, причем она возрастает с уменьшением размеров зерен, а также с увеличением весовой концентрации образца в рабочей жидкости и времени нахождения его во взвешенном состоянии при данных условиях эксперимента. Вопрос об агрегации зерен имеет большое значение для работы на градиентной трубке и заслуживает особого рассмотрения и постановки специальных экспериментов.

5. При необходимости исследования образца методом смежных жидкостей целесообразно использовать рабочие жидкости, имеющие наибольшие термические коэффициенты объемного расширения (см. «Физико-химические константы...»).

6. Если зерна образца лежат в узком интервале шкалы плотности и сосчитать их затруднительно, то нецелесообразно брать меньшее число зерен: более правильно исследовать их при меньших градиентах температуры и большем количестве (табл. 19).

Расчет статистических характеристик гистограмм

Основные характеристики. Предлагаемый метод расчета предназначен для лабораторий, в которых производят массовые определения гистограмм распределения по плотности зерен различных образцов минералов и пород типа граувакк. Рассчитываются основные статистические характеристики гистограмм: а) среднее значение плотности $\rho_{\text{ср}}$; б) мода распределения M_0 , т. е. значение плотности, которым обладает наибольший процент зерен (или при которой наблюдается максимум в гистограмме); в) среднее квадратичное отклонение σ , которое характеризует разброс зерен по шкале плотности (например, от среднего значения для данного образца) и примерно равно половине ширины гистограммы на уровне половины ее пика; г) коэффициент асимметрии A , который для нормального распределения¹ равен нулю, а для асимметричного $A < 0$ или $A > 0$ в случаях, когда гистограмма вытянута соответственно в сторону малых или больших значений плотности; д) коэффициент эксцесса K , при нормальном распределении равный нулю, а при распределениях, отличающихся от нормального, показывает, в какой мере крутизна измеренного распределения больше ($K > 0$) или меньше ($K < 0$), чем крутизна у нормального распределения (Длин, 1958; Митропольский, 1961, 1965; Миллер, Кан, 1965).

Техника расчета. На конкретном примере исследования кварца из кварцево-молибденовой жилы (обр. 31-Л; месторождение Джанат, Центральный Казахстан) разберем детали метода расчета статистических характеристик гистограммы распределения зерен по плотности. Для данного образца результаты измерений приведены в табл. 17, а гистограмма — на рис. 47. Заменяя приборную шкалу по оси абсцисс шкалой плотности и сравнивая их, определяют изменение плотности на каждый сантиметр длины приборной шкалы. Обозначим эту величину h . Внутри любого интервала предполагается равномерное распределение зерен. Поэтому на гистограмме (рис. 47) распределение имеет не плавный, а ступенчатый вид; внутри каждого интервала h кривая ограничена линией, параллельной оси абсцисс. В действительности же природные процессы описываются плавными кривыми. Мы заменили плавную кривую ступенчатой лишь для удобства расчетов статистических характеристик распределения. Но это упрощение вносит погрешность,

¹ Нормальное распределение характерно для случайных отклонений величин от их истинных значений.

причем тем большую, чем больше ширина интервала h . Для уменьшения этой погрешности следовало бы брать величину h меньше, а число интервалов больше. Однако при этом усложняются расчеты без должной необходимости. При выборе ширины интервалов¹ и соответственно числа интервалов в каждом конкретном случае руководствуются требованиями, в соответствии с которыми возможно ясней выступали характерные особенности, связанные с природой изучаемых явлений. Обычно достаточно иметь от 7 до 15 интервалов (Длин, 1958; Митропольский, 1961, 1965).

Как и при любых численных расчетах, для определения статистических характеристик гистограммы важны не только метод, но и техника, последовательность расчета. Приводимая ниже детальная схема расчета, хотя и кажется громоздкой, требует лишь элементарных действий с числами.

Результаты измерений (см. табл. 17) показывают, что в гистограмме обр. 31-Л имеются 10 интервалов. Зная численное значение ширины интервала ($h=0,0032 \text{ г/см}^3$), мы можем рассчитать плотность в начале и конце каждого интервала, если установить исходную точку отсчета. Очевидно такой опорной точкой будет равновесное положение репера при измерениях. Предположим идеальный случай, когда репер $2,647 \text{ г/см}^3$ находится в середине одного из интервалов². Тогда последний будет иметь пределы $2,6454$ и $2,6486 \text{ г/см}^3$. Значения границ каждого следующего интервала в сторону меньших плотностей будут уменьшаться на $0,0032 \text{ г/см}^3$, а в сторону больших плотностей — увеличиваться на $0,0032 \text{ г/см}^3$. В первой графе расчетной табл. 26 даны значения границ плотности каждого интервала, во второй приведен согласно результатам измерений (см. табл. 17) процент зерен, находившихся в равновесном состоянии в каждом интервале шкалы, т. е. частота в процентах

$$m_i = \frac{n_i}{n} \%,$$

где n_i — число зерен в данном интервале; n — общее число просчитанных зерен; причем процент зерен (5,1), зафиксированный в том же интервале, что и репер $2,647 \text{ г/см}^3$, помещают в табл. 26 в реперном интервале $2,6454$ — $2,6486 \text{ г/см}^3$. Затем последовательно заполняют интервалы с большими и меньшими плотностями³. В третьей графе приведены средние значения плотности в каждом интервале ρ_i . Они, очевидно, также отличаются одно от другого на $0,0032 \text{ г/см}^3$. Затем по гистограмме (рис. 47) на глаз определяют тот интервал, ордината в середине которого делит ее площадь пополам. Среднее значение плотности этого вспомогательного интервала обозначаем ρ_0 . В нашем примере⁴ $\rho_0 = 2,6374 \text{ г/см}^3$. В четвертой графе приведены разности между средними значениями плотности для данного и вспомогательного интервалов ($\rho_i - \rho_0$).

В пятой графе рассчитаны отношения $\frac{\rho_i - \rho_0}{h} = x_i$, которые для разных

¹ Если в процессе измерения гистограммы зерна находятся на ~ 7 —15 делениях приборной шкалы, то ширина интервала устанавливается условиями данного эксперимента: градиентом температуры в приборе, рабочей жидкостью с данным значением термического коэффициента объемного расширения, приборной шкалой и т. д. Если зерна находятся в пределах более ~ 15 делений приборной шкалы (например, при измерении образца в смежных жидкостях), то в таких случаях для расчета статистических характеристик следует выбирать ширину интервала после измерений (см. ниже).

² Если репер находится не в середине интервала, то в результаты измерений вводят соответствующую поправку (см. следующие примеры).

³ В данном случае зерна, лежащие в интервалах с большими плотностями, не зафиксированы (см. следующие примеры).

⁴ Величина ρ_0 является вспомогательной и вводится только для упрощения вычислений: выбор значения ρ_0 не влияет на результаты вычислений. Если величина ρ_0 выбрана не оптимальной, то вычисления будут лишь более громоздкими.

Расчет статистических характеристик
(Обр. 31-Л; $\rho_0 = 2,6374 \text{ г/см}^3$; $h = 0,0032 \text{ г/см}^3$; $P = 2,647 \text{ г/см}^3$)

Т а б л и ц а 26

Интервалы, $\Delta\rho \text{ г/см}^3$	Частота, $m_i \%$	Средняя абсцисса, $\rho \text{ г/см}^3$	$\rho - \rho_0, \text{ г/см}^3$	x_i	$x_i \cdot m_i$	$x_i^2 \cdot m_i$	$x_i^3 \cdot m_i$	$x_i^4 \cdot m_i$	$x_i + 1$	$(x_i + 1)^4$	$(x_i + 1)^4 \cdot m_i$
2,6166—2,6198	0,6	2,6182	-0,0192	-6	-3,6	21,6	-129,6	777,6	-5	625	375,0
2,6198—2,6230	0	2,6214	-0,0160	-5	0	0	0	0	-4	256	0
2,6230—2,6262	0,6	2,6246	-0,0128	-4	-2,4	9,6	-38,4	153,6	-3	81	48,6
2,6262—2,6294	6,2	2,6278	-0,0096	-3	-18,6	55,8	-167,4	502,2	-2	16	99,2
2,6294—2,6326	11,9	2,6310	-0,0064	-2	-23,8	47,6	-85,2	190,4	-1	1	11,9
2,6326—2,6358	13,8	2,6342	-0,0032	-1	-13,8	13,8	-13,8	13,8	0	0	0
2,6358—2,6390	24,5	2,6374	0	0	0	0	0	0	1	1	24,5
2,6390—2,6422	19,4	2,6406	0,0032	1	19,4	19,4	19,4	19,4	2	16	310,4
2,6422—2,6454	17,5	2,6438	0,0064	2	35,0	70,0	140,0	280,0	3	81	1417,5
2,6454—2,6486	5,1	2,6470	0,0096	3	15,3	45,9	137,7	413,1	4	256	1305,6
Сумма	99,6	—	—	—	7,5	283,7	-147,3	2350,1	—	—	3592,7
Начальные моменты				$v_1 = 0,08$	$v_2 = 2,84$	$v_3 = -1,47$	$v_4 = 23,50$	—	—	—	35,93

Степени первого начального момента

Проверка начальных моментов

$$v_1^2 = 0,006$$

$$1 + 4 \cdot v_1 + 6 \cdot v_2 + 4 \cdot v_3 + v_4 =$$

$$v_1^3 = 0,0005$$

$$= 1 + 4 \cdot 0,08 + 6 \cdot 2,84 + 4 \cdot (-1,47) + 23,50 \cong$$

$$v_1^4 = 0,00004$$

$$\cong 1 + 0,32 + 17,04 - 5,88 + 23,50 \cong 35,98$$

Центральные моменты

$$\mu_2 = 2,84 - 0,006 = 2,834$$

$$\mu_4 = 23,50 - 4 \cdot 0,08 \cdot (-1,47) + 6 \cdot 0,006 \cdot 2,84 - 3 \cdot 0,00004 \cong 23,50 + 0,47 + 0,102 = 24,07$$

$$\mu_3 = -1,47 - 3 \cdot 0,08 \cdot 2,84 + 2 \cdot 0,0005 \cong -1,47 - 0,68 + 0,001 \cong -2,25$$

Проверка центральных моментов

$$\mu_3 = v_3 - 3 \cdot \mu_2 \cdot v_1 - v_1^3 = 1,47 - 3 \cdot 2,834 \cdot 0,08 - 0,0005 \cong -1,47 - 0,69 - 0,0005 \cong -2,16$$

$$\mu_4 = v_4 - 4 \cdot \mu_3 \cdot v_1 - 6 \cdot \mu_2 \cdot v_1^2 - v_1^4 = 23,50 - 4 \cdot (-2,15) \cdot 0,08 - 6 \cdot 2,834 \cdot 0,006 \cong 23,50 + 0,69 - 0,102 \cong 24,09$$

Статистические характеристики

1) среднее значение $\rho_{\text{ср.}} = \rho_0 + v_1 \cdot h = 2,6374 + 0,08 \cdot 0,0032 \cong 2,6377 = 2,638 \text{ г/см}^3$;

2) мода $M_0 = \rho^* + \frac{h(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1) - (m_1 - m_3)} = 2,6358 + \frac{0,0032 \cdot 10,7}{10,7 + 6,1} \cong 2,6378 \cong 2,638 \text{ г/см}^3$;

3) среднее квадратичное отклонение $\sigma = h \cdot \sqrt{\mu_2} = 0,0032 \cdot \sqrt{2,834} \cong 0,0032 \cdot 1,68 \cong 0,0054 \text{ г/см}^3$;

4) коэффициент асимметрии $A = \frac{\mu_3}{\mu_2 \cdot \sqrt{\mu_2}} = -\frac{2,15}{2,834 \cdot 1,68} \cong -0,45$;

5) коэффициент эксцесса $K = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - 3 = \frac{24,07}{2,834^2} - 3 \cong \frac{24,07}{8} - 3 \cong 2,9 - 3 = -0,1$.

интервалов будут выражены целыми числами. Очевидно, величины $(\rho_i - \rho_0)$ и x_i во вспомогательном интервале будут равны нулю, выше — отрицательными, ниже — положительными. Затем для каждого интервала перемножают частоту m_i (из второй графы) и значение x_i (из пятой графы) и величины $x_i \cdot m_i$ приводят в шестой графе. Числа из шестой графы множат на x_i и величины $x_i^2 \cdot m_i$ приводят в седьмой графе. Числа из седьмой графы множат на x_i и величины $x_i^3 \cdot m_i$ приводят в восьмой графе; числа из восьмой графы множат на x_i и величины $x_i^4 \cdot m_i$ приводят в девятой графе. В десятой графе приводят значение $(x_i + 1)$, в одиннадцатой — значение $(x_i + 1)^4$, а в двенадцатой — произведение $(x_i + 1)^4 \cdot m_i$.

Во второй графе подсчитывают сумму частот в процентах $\Sigma m_i = 99,6$. В шестой, седьмой, восьмой, девятой и двенадцатой графах определяют алгебраические суммы членов (с учетом их знаков). Они выписаны в нижней части каждой графы. Затем каждую из этих сумм делят на сумму всех частот в процентах из второй графы, равную 99,6, т. е. практически на 100. Таким образом, рассчитывают первый, второй, третий и четвертый начальные моменты распределения:

$$v_1 = \frac{\Sigma x_i \cdot m_i}{\Sigma m_i} = \frac{7,5}{99,6} \cong 0,08,$$

$$v_2 = \frac{\Sigma x_i^2 \cdot m_i}{\Sigma m_i} = \frac{283,7}{99,6} \cong 2,84,$$

$$v_3 = \frac{\Sigma x_i^3 \cdot m_i}{\Sigma m_i} = \frac{-147,3}{99,6} \cong -1,47,$$

$$v_4 = \frac{\Sigma x_i^4 \cdot m_i}{\Sigma m_i} = \frac{2350}{99,6} \cong 23,5.$$

Они являются исходными для дальнейших расчетов. Для проверки правильности получаемых значений начальных моментов достаточно проверить, выполняется ли равенство:

$$1 + 4v_1 + 6v_2 + 4v_3 + v_4 = \frac{\Sigma (x_i + 1)^4 \cdot m_i}{\Sigma m_i}.$$

Правая часть этого равенства уже подсчитана в двенадцатой графе (35, 93); левая часть рассчитана в табл. 26 отдельно (35, 98). В пределах погрешности расчетов это равенство выполняется. Следовательно, начальные моменты рассчитаны правильно. По начальным моментам определяют второй, третий и четвертые центральные моменты распределения:

$$\mu_2 = v_2 - v_1^2 \cong 2,83,$$

$$\mu_3 = v_3 - 3v_2 \cdot v_1 + 2 \cdot v_1^3 \cong -2,15,$$

$$\mu_4 = v_4 - 4 \cdot v_3 \cdot v_1 + 6 \cdot v_2 \cdot v_1^2 - 3 \cdot v_1^4 \cong 23,1.$$

Вначале определяют v_1^2 , v_1^3 и v_1^4 , а затем уже все известные величины подставляют в эти формулы. Именно так это сделано в табл. 26. Для проверки правильности полученных значений центральных моментов достаточно проверить, выполняются ли равенства:

$$\mu_3 = v_3 - 3 \cdot \mu_2 \cdot v_1 - v_1^3 = -1,47 - 3 \cdot 2,834 \cdot 0,08 - 0,0005 \cong -2,16;$$

$$\mu_4 = v_4 - 4 \cdot \mu_3 \cdot v_1 - 6 \cdot \mu_2 \cdot v_1^2 - v_1^4 = 23,5 - 4(-2,15) \cdot 0,08 - 6 \cdot 2,834 \cdot 0,006 - 0,00004 = 24,09.$$

В пределах погрешности расчетов равенства выполняются. Следовательно, центральные моменты рассчитаны правильно.

По центральным моментам определяют искомые статистические характеристики распределения (все численные расчеты приведены в табл. 26):

1) среднее значение плотности

$$\rho_{\text{ср.}} = \rho_0 + v_1 \cdot h \cong 2,633 \text{ г/см}^3;$$

2) мода распределения

$$Mo = \rho^* + \frac{h(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1) + (m_2 - m_3)} \cong 2,638 \text{ г/см}^3,$$

где ρ^* — начало модального интервала, в котором частота является наибольшей; m_1, m_2, m_3 — частоты в интервалах соответственно домодальном, модальном и послемодальном;

3) среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = h \cdot \sqrt{\mu_2} \cong 0,0054 \text{ г/см}^3;$$

4) коэффициент асимметрии

$$A = \frac{\mu_3}{\mu_2 \cdot \sqrt{\mu_2}} \cong -0,45;$$

5) коэффициент эксцесса

$$K = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - 3 \cong -0,1.$$

В вычисленные значения $\rho_{\text{ср.}}$ и Mo необходимо внести поправку на положение репера. Если равновесное положение репера отмечается в середине интервала, то поправка равняется нулю. Если равновесное положение репера отклоняется от середины интервала в сторону уменьшения плотности, то поправка положительна; если в сторону увеличения плотности — поправка отрицательна. Для обр. 31-Л равновесное положение репера отклонено от середины интервала на 0,4 см приборной шкалы в сторону увеличения плотности (см. табл. 17). Так как 1 см шкалы соответствует $h = 0,0032 \text{ г/см}^3$, то из полученных значений $\rho_{\text{ср.}}$ и Mo следует вычесть поправку $0,0032 \cdot 0,4 \cong 0,001 \text{ г/см}^3$. Окончательно получим $\rho_{\text{ср.}} = 2,637 \text{ г/см}^3$ и $Mo = 2,637 \text{ г/см}^3$. Остальные рассчитанные статистические характеристики не зависят от положения репера.

Анализ цифр табл. 26 показывает, что при исследовании на градиентной трубке ряда идентичных образцов при одних и тех же условиях эксперимента (плотности репера, термического коэффициента объемного расширения рабочей жидкости и градиента температуры в трубке) для расчета их статистических характеристик шесть (1, 3, 4, 5, 10, 11) из двенадцати граф не меняются и их надо рассчитать лишь первый раз; вторая графа заполняется из табл. 25. Поэтому при исследовании каждого нового образца заново рассчитывают лишь пять граф таблицы, начальные моменты, центральные моменты и, наконец, статистические характеристики¹.

Техника расчета для оптически чистых образцов. Для большинства исследованных нами мономинеральных образцов разброс зерен по плотности лежит в пределах нескольких сотых и их статистические характеристики можно рассчитывать так, как это сделано для обр. 31-Л в табл. 26. Изредка встречаются образцы с идеально чистыми зернами, разброс которых по плотности порядка или менее сотой (например, для обр. 46-Л, табл. 19). Как указывалось, в этих случаях измерения на градиентной трубке проводят с меньшими градиентами температуры (у нас при $\kappa = 0,31 \text{ град/см}$). Соответственно следует

¹ При массовой работе расчеты статистических характеристик плотности целесообразно проводить на электронно-вычислительной машине.

Таблица 27

Интервалы, $\Delta\rho$ г/см ³	Частота, m_i , %	Средняя абсцисса, ρ г/см ³	$\rho - \rho_0$, г/см ³	x_i	$x_i \cdot m_i$	$x_i^2 \cdot m_i$	$x_i^3 \cdot m_i$	$x_i^4 \cdot m_i$	$x_i + 1$	$(x_i + 1)^4$	$(x_i + 1)^4 \cdot m_i$
2,6410—2,6418	1,9	2,6414	—0,0056	—7	—13,3	93,1	—651,7	4561,9	—6	1296	2462,4
2,6418—2,6426	0	2,6422	—0,0049	—6	0	0	0	0	—5	625	0
2,6426—2,6434	1,9	2,6430	—0,0040	—5	—9,5	47,5	—237,5	1187,5	—4	256	486,4
2,6434—2,6442	0,9	2,6438	—0,0032	—4	—3,6	14,4	—57,6	239,4	—3	81	72,9
2,6442—2,6450	0,9	2,6446	—0,0024	—3	—2,7	8,1	—24,3	72,9	—2	16	14,4
2,6450—2,6458	2,8	2,6454	—0,0016	—2	—5,6	11,2	—22,4	44,8	—1	1	2,8
2,6458—2,6466	15,7	2,6462	—0,0003	—1	—15,7	15,7	—15,7	15,7	—0	0	0
2,6466—2,6474	42,6	2,6470	0	0	0	0	0	0	1	1	42,6
2,6474—2,6482	29,6	2,6478	0,0008	1	29,6	29,6	29,6	29,6	2	16	473,6
2,6482—2,6490	1,9	2,6486	0,0016	2	3,8	7,6	15,2	39,4	3	81	153,9
2,6490—2,6498	0	2,6494	0,0024	3	0	0	0	0	4	256	0
2,6498—2,6506	0,9	2,6502	0,0032	4	3,6	14,4	57,6	230,4	5	625	562,5
2,6506—2,6514	0,9	2,6510	0,0040	5	4,5	22,5	112,5	562,5	6	1296	1166,4
Сумма	100	—	—	—	—8,9	264,1	—794,3	6966,1	—	—	5437,9

Н а ч а л ь н ы е м о м е н т ы

$v_1 = -0,09$	$v_2 = 2,64$	$v_3 = -7,94$	$v_4 = 69,7$	—	—	54,33
---------------	--------------	---------------	--------------	---	---	-------

Степени первого начального момента

Проверка начальных моментов

$$v_1^2 = 0.003$$

$$1 + 4 \cdot v_1 + 6 \cdot v_2 + 4 \cdot v_3 + v_4 = 1 + 4 \cdot (-0,09) + 6 \cdot 2,64 + 4(-7,94) + 69,6 \cong 1 -$$

$$v_1^3 = -0,0007$$

$$-0,36 + 15,84 - 31,76 + 69,6 = 54,42$$

$$v_1^4 = 0,00036$$

Центральные моменты

$$\mu_2 = 2,64 - 0,008 = 2,632$$

$$\mu_4 = 69,7 - 4(-0,09) \cdot (-7,94) + 6 \cdot 0,008 \cdot 2,64 - 3 \cdot 0,00006 \cong 69,7 - 2,85 + 0,127 = 66,98$$

$$\mu_3 = -7,94 - 3(-0,09) \cdot 2,64 + 2 \cdot (-0,0007) \cong -7,94 + 0,71 - 0,0014 \cong -7,231$$

Проверка центральных моментов

$$\mu_3 = v_3 - 3 \cdot \mu_2 \cdot v_1 - v_1^3 = -7,94 - 3 \cdot 2,632 \cdot (-0,09) - (-0,0007) \cong -7,94 + 0,72 + 0,0007 \cong -7,22$$

$$\mu_4 = v_4 - 4 \cdot \mu_3 \cdot v_1 - 6 \cdot \mu_2 \cdot v_1^2 - v_1^4 = 69,7 - 4 \cdot (-7,231) \cdot (-0,09) - 6 \cdot 2,632 \cdot 0,003 \cong 69,7 - 2,6 - 0,13 = 66,97$$

Статистические характеристики

1) среднее значение $\rho_{\text{ср}} = \rho_0 + v_1 \cdot h = 2,647 + 0,0008 (-0,09) = 2,6469 \cong 2,647 \text{ г/см}^3$;

$$2) \text{ мода } Mo = \rho^* + \frac{h(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1) + (m_3 - m_2)} = 2,6466 + \frac{0,0008 \cdot 26,9}{26,9 + 13,0} \cong 2,6471 \cong 2,647 \text{ г / см}^3$$

3) среднее квадратичное отклонение $\sigma = h \cdot \sqrt{\mu_2} = 0,0008 \cdot \sqrt{\frac{20,9 + 19,6}{2 \cdot 632}} \cong 0,0003 \cdot 1,62 \cong 0,0013 \text{ г/см}^3$;

4) коэффициент асимметрии $A = \frac{\mu_3}{\mu_2 \cdot \sqrt{\mu_2}} = -\frac{7,23}{2,63 \cdot 1,62} \approx -1,7;$

5) коэффициент эксцесса $K = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - 3 = \frac{66,98}{2,63^2} - 3 \approx \frac{66,98}{6,9} - 3 \approx 9,7 - 3 = 6,7$.

использовать другую шкалу, по которой получается меньшее значение ширины интервала плотности на каждый сантиметр длины приборной шкалы $h=0,0008 \text{ г/см}^3$. В остальном статистические характеристики для такого типа образцов рассчитывают аналогично вышеизложенному (табл. 27).

Техника расчета для граувакк. Для всех исследованных образцов граувакк, состоящих в основном из осколков стекловатого базиса эффузивов, разброс зерен по плотности оказался значительно больше нескольких сотых (часто до нескольких десятых). В этих случаях распределение зерен по плотности следовало бы измерять на градиентной трубке при больших градиентах температуры, т. е. при больших градиентах плотности. Однако по ряду технических причин значительно увеличить градиент температуры затруднительно, а тяжелей жидкостей со значительно большими значениями термического коэффициента объемного расширения, чем у бромформа, нет (см. «Физико-химические константы»). При определении гистограммы распределения зерен по плотности для такого типа образцов методом смежных жидкостей получается таблица с большим количеством интервалов, которую рассчитывать непосредственно описанным выше путем затруднительно и нецелесообразно. В таких случаях поступают следующим образом.

На гистограмме грауваккового песчаника (обр. 149, Карагандинский бассейн; см. табл. 24 и рис. 48) определяют пределы изменения плотности для данного образца (от 2,44 до 2,64 г/см^3). Учитывая, что число интервалов достаточно иметь от 7 до 15, устанавливают, что для данного образца целесообразно ширину интервала принять равной 0,02 г/см^3 по шкале плотности с серединой одного из интервалов в точке 2,64 г/см^3 . Обычно первый интервал начинается на пол-интервала раньше начала гистограммы, т. е. в нашем примере первый интервал будет от 2,43 до 2,45 г/см^3 . Аналогично этому последний интервал заканчивается на пол-интервала дальше конца гистограммы, т. е. в нашем примере последний интервал будет от 2,63 до 2,65 г/см^3 . Тогда границы интервалов будут соответственно в точках 2,43; 2,45; 2,47; 2,49; 2,51; 2,53; 2,55; 2,57; 2,59; 2,61; 2,63; 2,65 г/см^3 . Число интервалов 11. На границах этих интервалов проводят линии, перпендикулярные оси абсцисс, которые на каждом интервале отсекают некоторую площадь, ограниченную гистограммой, осью абсцисс и этими вертикалями. На каждом интервале строят прямоугольник такой же площадью. Определяют ординату каждого прямоугольника в масштабе гистограммы. Находят сумму ординат прямоугольников, построенных на всех интервалах гистограммы. Принимая эту сумму за 100%, определяют значение каждой ординаты в процентах к их сумме (табл. 28). Эти цифры показывают, очевидно, процент от общего числа зерен, плотности которых находятся в пределах данного интервала по шкале плотности, т. е. именно то, что надо знать для расчета статистических характеристик данного образца. Эти значения приведены во второй графе расчетной табл. 29. В остальном статистические характеристики такого типа образцов рассчитываются так же, как указывалось выше.

Для расчета статистических характеристик гистограммы распределения зерен грауваккового песчаника (обр. 333, Карагандинский бассейн); измеренной методом деления на фракции и последующего взвешивания каждой фракции (рис. 49), если интервалы по плотности каждой фракции неодинаковы, поступают так же, как это сделано для обр. 149, т. е. определяют необходимое число интервалов, их границы по шкале плотности; затем строят прямоугольники на каждом интервале и определяют значение ординаты каждого прямоугольника в процентах к сумме ординат всех прямоугольников. Эти цифры являются исходными для расчета статистических характеристик.

Сравнение результатов измерений методами подсчета и взвешивания. В табл. 30 приведены рассчитанные статистические характеристики гистограмм обр. 333, измеренных как методом подсчета числа зерен на каждом сантиметре длины трубки (рис. 49,а), так и методом деления образца на фракции и последующего взвешивания каждой фракции (рис. 49,б). Из сравнения гистограмм и их статистических характеристик следует, что методами взвешивания, которыми исследуется до $\sim 20\,000$ зерен, удается обнаружить также и зерна,

Т а б л и ц а 28

Распределение зерен грауваккового песчаника
(обр. 149, Карагандинский бассейн)

Интервалы, $\Delta\rho$ г/см ³	Значение ординат прямо- угольников, построенных на каждом интервале (в масштабе кривой распределения)	Процент зерен на интервале по шкале плотности $\Delta\rho = 0,02$ г/см ³
2,43—2,45	0,03	0,2
2,45—2,47	0,14	0,9
2,47—2,49	0,61	3,9
2,49—2,51	0,71	4,5
2,51—2,53	0,95	6,0
2,53—2,55	1,85	11,8
2,55—2,57	2,70	17,2
2,57—2,59	5,02	31,9
2,59—2,61	2,40	15,2
2,61—2,63	0,52	3,3
2,63—2,65	0,82	5,2
Сумма	15,75	100,1

содержание которых в образце ничтожно ($\approx 0,01\%$). Методом же подсчета, которым исследуется лишь ~ 200 зерен, обнаружить такие зерна (даже $\approx 0,5\%$), естественно, очень затруднительно. Как следовало ожидать, эти небольшие «хвосты» мало влияют на среднее значение и моду распределения. Несколько большее влияние они оказывают на среднее квадратичное отклонение и самое большое влияние — на коэффициенты асимметрии и эксцесса. Вопрос о том, какой из этих двух методов целесообразно применять в каждом данном эксперименте, решается тем, какова цель исследования, какие из статистических характеристик распределения наиболее важны в данном исследовании, а также тем, что для метода подсчета достаточно ≈ 5 мг образца, в то время как для метода взвешивания необходимо ≈ 500 мг.

О некоторых особенностях измерения распределения зерен минерала по любой физической константе.

1. Статистические характеристики гистограммы являются независимыми параметрами. Это значит, что плотность образца, имеющего данную гистограмму, следует характеризовать не одним параметром — средней плотностью, как это делалось ранее, а пятью — $\rho_{\text{ср}}$, M_0 , σ , A и K . Проанализировав статистические характеристики гистограмм распределения зерен по плотности большого количества образцов данного минерала, имеющих, например, одинаковые средние плотности, мы легко обнаружим, что ряд образцов имеет различные значения других параметров, также характеризующих плотность M_0 , σ , A и K . Физические константы минералов вообще, в том числе и указанные параметры плотности, несомненно, отражают историю возникновения и преобразования

Расчет статистических характеристик
(Обр. 149; $\rho_0 = 2,58 \text{ г/см}^3$; $h = 0,02 \text{ г/см}^3$; $P = 2,647 \text{ г/см}^3$)

Таблица 29

Интервалы, $\Delta\rho \text{ г/см}^3$	Частота, $m_i \%$	Средняя абсцисса, $\rho \text{ г/см}^3$	$\rho - \rho_0, \text{ г/см}^3$	x_i	$x_i \cdot m_i$	$x_i^2 \cdot m_i$	$x_i^3 \cdot m_i$	$x_i^4 \cdot m_i$	$x_i + 1$	$(x_i + 1)^4$	$(x_i + 1)^4 \cdot m_i$
2,43—2,45	0,2	2,44	-0,14	-7	-0,14	9,8	-68,6	480,2	-6	1296	259,2
2,45—2,47	0,9	2,46	-0,12	-6	-0,54	32,4	-194,4	1166,4	-5	625	562,5
2,47—2,49	3,9	2,48	-0,10	-5	-1,95	97,5	-487,5	2437,5	-4	256	998,4
2,49—2,51	4,5	2,50	-0,08	-4	-1,8	72	-288	1152	-3	81	364,5
2,51—2,53	6,0	2,52	-0,06	-3	-1,8	54	-162	486	-2	16	96
2,53—2,55	11,8	2,54	-0,04	-2	-2,36	47,2	-94,4	183,8	-1	1	11,8
2,55—2,57	17,2	2,56	-0,02	-1	-17,2	17,2	-17,2	17,2	0	0	0
2,57—2,59	31,9	2,58	0	0	0	0	0	0	1	1	31,9
2,59—2,61	15,2	2,60	0,02	1	15,2	15,2	15,2	15,2	2	16	243,2
2,61—2,63	3,3	2,62	0,04	2	6,6	13,2	26,4	52,8	3	81	267,3
2,63—2,65	5,2	2,64	0,06	3	15,6	46,8	140,4	421,2	4	256	1331,2
Сумма	100,1	—	—	—	-64,44	405,3	-1130,1	6417,3	—	—	4166
Начальные моменты				$\nu_1 = -0,64$	$\nu_2 = 4,05$	$\nu_3 = -11,3$	$\nu_4 = 64,2$	—	—	—	41,66

Степени первого начального момента

Проверка начальных моментов

$$\nu_1^2 = 0,41$$

$$1 + 4 \cdot \nu_1 + 6 \cdot \nu_2 + 4 \cdot \nu_3 + \nu_4 =$$

$$\nu_1^3 = -0,26$$

$$= 1 + 4 \cdot (-0,64) + 6 \cdot 4,05 + 4 \cdot (-11,3) + 64,17 \cong$$

$$\nu_1^4 = 0,17$$

$$\cong 1 - 2,56 + 24,30 - 45,20 + 64,2 = 41,74$$

Центральные моменты

$$\mu_2 = 4,05 - 0,41 = 3,64$$

$$\mu_3 = -11,3 - 3 \cdot (-0,64) \cdot 4,05 + 2 \cdot (-0,26) \cong -11,3 + 7,78 - 0,52 = -4,04$$

$$\mu_4 = 64,2 - 4 \cdot (-0,64) \cdot (-11,30) + 6 \cdot 0,41 \cdot 4,05 - 3 \cdot 0,17 \cong 64,17 - 23,92 + 9,96 - 0,51 = 44,7$$

Проверка центральных моментов:

$$\mu_3 = \nu_3 - 3 \cdot \mu_2 \cdot \nu_1 - \nu_1^3 = -11,3 - 3 \cdot 3,64 \cdot (-0,64) - (-0,26) \cong -11,3 + 6,99 + 0,26 \cong -4,05$$

$$\mu_4 = \nu_4 - 4 \cdot \mu_3 \cdot \nu_1 - 6 \cdot \mu_2 \cdot \nu_1^2 - \nu_1^4 = 64,2 - 4 \cdot (-4,04) \cdot (-0,64) - 6 \cdot 3,64 \cdot 0,41 \cong 64,2 - 10,36 - 8,94 \cong 44,9$$

Статистические характеристики

1) среднее значение $\rho_{\text{ср}} = \rho_0 + \nu_1 h = 2,58 - 0,64 \cdot 0,02 \cong 2,58 - 0,013 \cong 2,567 \text{ г/см}^3$;

2) мода $M_0 = \rho^* + \frac{h(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1) + (m_2 - m_3)} = 2,57 + \frac{0,02 \cdot 14,7}{14,7 + 16,7} \cong 2,57 + 0,009 = 2,579 \text{ г/см}^3$;

3) среднее квадратичное отклонение $\sigma = h \cdot \sqrt{\mu_2} = 0,02 \cdot \sqrt{3,64} \cong 0,02 \cdot 1,91 \cong 0,038 \text{ г/см}^3$;

4) коэффициент асимметрии $A = \frac{\mu_3}{\mu_2 \cdot \sqrt{\mu_2}} = -\frac{4,04}{3,64 \cdot 1,91} \cong -0,53$;

5) коэффициент эксцесса $K = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - 3 = \frac{44,7}{3,64^2} - 3 \cong \frac{44,7}{13,25} - 3 \cong 3,37 - 3 = 0,37$.

этих минералов и зависят от различных геологических условий их формирования. Чем более точно и детально мы будем изучать различные физические константы минералов, тем больше они будут говорить о своей истории и жизни в земной коре.

2. Важнейшей особенностью статистических характеристик гистограмм является то, что они с разных точек зрения описывают плотность образца в целом, но не имеют прямого отношения к плотности отдельных зерен. Поэтому рассчитывать характеристики имеет смысл только в тех случаях, когда все исследуемые зерна являются как бы коллективными представителями всего исследуемого образца. Если же образец поликомпонентен и для его анализа требуются характеристики отдельных компонентов, то рассчитывать статистические характеристики для

Таблица 30

Статистические характеристики гистограмм распределения по плотности зерен грауваккового песчаника
(обр. 333, Карагандинский бассейн)

Метод измерения кривой распределения	Среднее значение плотности, $\rho_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$	Мода распределения, $M_o, \text{г/см}^3$	Среднее квадратичное отклонение, $\sigma, \text{г/см}^3$	Коэффициент асимметрии, A	Коэффициент эксцесса, K
Подсчет числа зерен на каждом сантиметре длины трубки (195 зерен)	2,582	2,581	0,028	0,1	0,6
Разделение образца и последующее взвешивание выделенных фракций (746 мг, или ~20 000 зерен)	2,576	2,591	0,038	-1,0	2,5
Средние значения	2,579	2,586	0,033	-0,5	1,5

всего образца в целом не нужно. Обычно в таких случаях измеренное распределение имеет более одного максимума. Эти максимумы обусловлены различием тех или иных характерных физических параметров зерен. Например, для всего обр. 489 (рис. 47, г), имеющего в распределении два максимума, соответствующих калиевому полевому шпату и альбиту, не следует рассчитывать статистических характеристик.

3. При построении гистограммы по оси абсцисс мы откладываем плотность, а по оси ординат — процент зерен в заданном узком интервале плотности. Поэтому по существу ордината в любом месте гистограммы есть вероятность попадания случайного зерна в данный узкий интервал плотности. Этот вероятностный смысл распределения нельзя забывать при любых рассуждениях о пределах изменения плотности для данного образца. Это понятие часто бывает очень полезным, но не представляет собой статистическую характеристику распределения, параметр образца, ибо оно является понятием относительным, в известной степени неопределенным. Действительно, мы измеряем плотности 200 зерен и по ним строим гистограмму. По ней можно определить пределы изменения плотности (рис. 48, обр. 149) от 2,44 до 2,64 г/см³. Но если в этом образце имеются зерна с большими (или меньшими) плотностями и их содержание в нем менее ~0,5%, то вероятность того, что мы их заметим при измерении, очень мала. Если же для измерения мы бы взяли не 200, а 2000 или более зерен, то с большей вероятностью измерили бы и эти зерна и получили бы другое, большее значение для пределов изменения плотности. Например, из гистограммы

на рис. 49, а, определенной на 195 зернах, следует, что зерна обр. 333 имеют плотности от 2,50 до 2,68 г/см³, а из гистограммы (рис. 49, б), определенной на ~20 000 зернах, следует, что зерна обр. 333 имеют плотности от 2,30 до 2,70 г/см³, причем нет уверенности в том, что в этом образце совсем нет зерен с плотностями менее ~2,30 или более ~2,70 г/см³. Между тем статистические характеристики в пределах указанных погрешностей измерения остаются постоянными. Отличие плотности разных зерен данного образца обусловлено, как уже указывалось, комплексом различных причин. Естественно, что вероятность появления в данном образце зерен с данной плотностью будет тем меньше, чем больше отличается эта плотность от средней плотности образца. Но с увеличением количества исследуемых зерен возрастает вероятность обнаружения зерна с большими отклонениями плотности от среднего значения для образца. Поэтому более правильно характеризовать плотность образца статистическими характеристиками его гистограммы, а не пределами плотности.

4. В геологической и минералогической литературе при наиболее полной характеристике минерала приводят также и пределы изменения его плотности. Как правило, такие литературные данные (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953; Бетехтин, 1956; Трегер, 1958) относятся к образцам из различных месторождений и различного генезиса. Эти справочные данные очень ценны, так как основаны на большом фактическом материале. Однако и в этом случае более правильно было бы давать не пределы изменения, а также соответствующую гистограмму, которая показывала бы, кроме наблюдаемого предела изменения плотности, так же и то, с какой плотностью данный минерал встречается чаще всего, а с какой плотностью — очень редко. Такая гистограмма, по сравнению с пределами изменения плотности, давала бы в руки исследователя новый, важный критерий при оценке исследуемого образца по плотности, а главное, показывала бы, что этот минерал в принципе может иметь и несколько большую (или меньшую) плотность, чем это следует из гистограммы, но с меньшей вероятностью. Построить такого типа гистограмму во многих случаях возможно на том же материале, по которому определены пределы изменения плотности для данного минерала.

5. Совершенно очевидно, что все, что здесь говорилось о целесообразности характеризовать плотность того или иного образца не только средней величиной или пределами ее изменения, но гистограммой и соответствующими статистическими параметрами, целиком относится также и к ряду других физических свойств минералов и пород (например, магнитных, электрических, оптических и структурных параметров). Однако необходимых соответствующих точных методов измерения для этих целей почти нет.

Методы оценки

При любых измерениях необходимо определять не только интересующие нас величины, но и их погрешности. Приводимые далее результаты ряда экспериментов иллюстрируют воспроизводимость от опыта к опыту статистических характеристик плотности для данного образца и данного метода измерения (см. «Контрольные опыты»). Здесь же мы остановимся лишь на некоторых наиболее простых теоретических оценках результатов измерений и их погрешностей (Митропольский, 1961, 1965; Миллер, Кан, 1965).

Число измеряемых зерен. Выше указывалось, что методом подсчета числа зерен на единицу длины трубки можно измерить лишь около 60 зерен. Однако достаточно ли измерить такое количество зерен, чтобы с необходимой степенью надежности делать выводы о плот-

ности данного образца минерала? Например, при измерении плотности природного кварца удовлетворяет ли это число закону больших чисел? Ответ на этот вопрос зависит от меры изменчивости плотности ($v\%$), допустимой ошибки измерений ($\epsilon\%$) и заданной нами величины вероятности P , выражающей степени надежности выводов.

Мерой изменчивости плотности называется выраженное в процентах отношение среднего квадратичного отклонения к среднему значению плотности

$$v = \frac{\sigma}{\rho_{\text{ср}}} \cdot 100\%.$$

Мера изменчивости показывает рассеяние случайной величины по сравнению с ее средним значением. Для обр. 31-Л мера изменчивости плотности

$$v = \frac{0,0054}{2,637} \cdot 100 \cong 0,2\%.$$

Опыт работы показал, что в подавляющем большинстве случаев мера изменчивости плотности природного кварца $v \leq 0,3\%$ (см. табл. 40 и рис. 73). Учитывая результаты многочисленных экспериментов, можно считать, что при массовых измерениях средней плотности мономинеральных образцов описанным методом подсчета числа зерен на единицу длины трубки допустимая ошибка не более $\pm 0,002 \text{ г/см}^3$ или $\epsilon = 0,08\%$. В практике научных исследований часто принимают для вероятности величину $P=0,95$, т. е. считают, что выводы должны быть такими, чтобы они оправдывались по крайней мере в 95 случаях из 100. По указанным значениям v , ϵ и P из номограммы достаточно больших чисел следует, что при исследовании плотности зерен кварца число 60 является достаточно большим.

При исследовании других минералов той же техникой измерения, видимо, допустимая ошибка будет такой же, а мера изменчивости может оказаться существенно отличной, что вызовет необходимость либо работать с большим числом зерен, либо удовлетворяться меньшей вероятностью, т. е. меньшей степенью надежности выводов.

Основные ошибки. Приближенные оценки основных ошибок статистических характеристик плотности, определяемых по распределению ~ 60 зерен данного образца, можно получить по формулам: для среднего значения плотности

$$\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cong \frac{0,0075}{\sqrt{60}} \cong 0,001 \text{ г/см}^3,$$

для среднего квадратичного отклонения

$$\frac{\sigma}{\sqrt{2n}} \cong \frac{0,0075}{\sqrt{120}} \cong 0,0007 \text{ г/см}^3,$$

для коэффициента асимметрии

$$\sqrt{\frac{6}{n}} \cong \sqrt{\frac{6}{60}} \cong 0,32,$$

для коэффициента эксцесса

$$2\sqrt{\frac{6}{n}} \cong 2\sqrt{\frac{6}{60}} \cong 0,7,$$

где n — число измеренных зерен; σ — среднее квадратичное отклонение. Численные оценки сделаны для образцов природного кварца (принято $\sigma=0,0075 \text{ г/см}^3$ и $n=60$; табл. 40).

Критерий нормальности распределения. Для нормальных кривых распределения коэффициенты асимметрии и эксцесса равны

нулю, что является критерием нормальности кривых распределения. В силу ряда случайных причин (ограниченности числа измеряемых зерен, их случайного отбора из образца и т. п.) по измеренной кривой распределения можно получить отличные от нуля коэффициенты асимметрии и эксцесса, даже если в действительности зерна в исходном образце распределены по нормальному закону. Обычно принимают, что если полученные коэффициенты асимметрии и эксцесса отличаются от нуля более чем на удвоенное значение своей основной ошибки, то это не за счет случайных причин, а вследствие того, что в исходном образце зерна распределены не по нормальному закону. Надежность этого вывода такова, что в 95 случаях из 100 он будет правильным. Например, по гистограмме для обр. 31-Л мы получили $A = -0,45$ и $K = -0,1$. Эти величины менее их удвоенных основных ошибок. Поэтому с вероятностью не менее 95% можно считать, что зерна в исходном обр. 31-Л имеют нормальное распределение по плотности.

Доверительные границы среднего значения плотности. Определяемое на опыте среднее значение плотности ~ 60 зерен за счет ряда случайных причин может отличаться от действительного среднего значения плотности исходного образца. Статистические методы обработки экспериментальных данных дают возможность оценить с заданной надежностью (вероятностью P) пределы или доверительные границы, в которых должно находиться истинное среднее значение плотности, если из опыта известны среднее значение плотности $\rho_{\text{ср.}}$, число исследованных зерен n и среднее квадратичное отклонение σ . Принимая, как и ранее, что надежность наших выводов будет вполне достаточна, если вероятность для них $P = 0,95$, доверительные границы для истинного среднего значения плотности образца будут

$$\text{от } \rho_{\text{ср.}} - 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{до } \rho_{\text{ср.}} + 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$

Например, для обр. 31-Л

$$1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 1,96 \frac{0,0054}{\sqrt{53}} \cong 0,0015 \text{ г/см}^3,$$

т. е., исходя из экспериментальных данных, можно считать, что с вероятностью 95% истинное значение средней плотности лежит в пределах от $2,637 - 0,002 = 2,635 \text{ г/см}^3$ до $2,637 + 0,002 = 2,639 \text{ г/см}^3$. Не останавливаясь на деталях, укажем лишь, что эти формулы справедливы и в случаях, когда измеряется значительно меньшее число зерен n , но тогда вместо коэффициента 1,96 следует взять другое число — из таблиц для распределения Стьюдента.

Сравнение дисперсий. Дисперсией называется величина σ^2 . Устанавливаемая из результатов измерений дисперсия распределения на основе исследования ~ 60 зерен может отличаться (за счет случайных причин) от действительной дисперсии в исходном образце. Предположим, что исследовано n_1 зерен одного образца и найдено, что дисперсия его σ_1^2 ; затем исследовано n_2 зерен второго образца и найдено, что дисперсия его σ_2^2 , причем пусть $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Величины $\nu_1 = n_1 - 1$ и $\nu_2 = n_2 - 1$ называются степенями свободы. С помощью критерия Фишера

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}$$

можно сравнить обе дисперсии и установить с заданной вероятностью P , являются ли их отличия случайными или существенными, значимыми. Для определенных вероятностей P и определенных степеней свободы ν_1 и ν_2 составлены таблицы значений F , которых может достичь дисперсионное отношение σ_1^2/σ_2^2 за счет случайных причин. Если вычисленное из

результатов измерений дисперсионное отношение больше табличного значения для заданных P , ν_1 и ν_2 , то это значит, что нулевая гипотеза неверна, т. е. образцы, из которых были взяты зерна n_1 и n_2 , с заданной вероятностью P существенно различны. В противном случае можно считать, что нулевая гипотеза верна, т. е. оба образца с точки зрения их дисперсий с заданной вероятностью могут быть идентичны, а различия в дисперсиях σ_1^2 и σ_2^2 получились лишь за счет случайных причин. Например, дисперсионное отношение для образцов 52а₁ и 173 (табл. 40) равно

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = \frac{0,0067^2}{0,0057^2} \cong 1,38.$$

Согласно таблице значений F при числах степеней свободы $\nu_1 = \nu_2 = 60 - 1 = 59$ по случайным причинам с вероятностью 95% дисперсионное отношение может достигать и больших значений, чем 1,38. Следовательно, нулевая гипотеза верна, т. е. хотя измеренные дисперсии для обоих образцов σ_1^2 и σ_2^2 не равны между собой, их различия могли произойти за счет случайных причин. Это значит, что только за счет этого различия в дисперсии нет оснований утверждать, что исходные образцы 52а₁ и 173 не идентичны.

Контрольные опыты

Воспроизводимость результатов измерений плотности отдельных зерен минералов. Методом, который описан в разделе «Измерение плотности отдельных зерен», многократно исследовались пять зерен кварца в градиентной трубке последовательно при

Таблица 31

Результаты многократных измерений разности уровней Δh репера и исследуемых зерен аутигенного кварца

Репер универсальный 2,649 г/см³. Рабочая жидкость — смесь бромоформа и диметилформамида

№ опыта	Градиент температуры, град/см									
	1,25	0,31	1,25	0,31	1,25	0,31	1,25	0,31	1,25	0,31
	Зерно 1		Зерно 2		Зерно 3		Зерно 4		Зерно 5	

Разность уровней репера и зерна Δh , мм

1	14,0	55,5	9,5	38,3	8,3	31,2	8,3	31,3	12,3	52,5
2	14,6	59,2	10,0	42,0	9,0	35,2	9,0	35,2	12,6	56,0
3	15,0	53,0	10,9	39,5	10,4	30,5	9,9	30,0	14,8	51,5
4	14,7	60,4	10,4	42,6	8,4	35,1	8,1	34,9	13,2	56,9
5	14,7	63,5	10,4	44,2	8,9	36,3	8,9	36,2	12,7	59,3
6	14,3	56,9	10,6	41,3	9,5	33,4	9,5	33,4	13,6	52,6
7	13,5	52,8	10,1	36,7	8,5	29,2	8,5	30,0	13,6	50,5

Среднее значение Δh и средняя погрешность, мм

14,4±0,4	57±3	10,3±0,4	41±2	9,0±0,6	33±2	8,9±0,5	33±2	13,3±0,6	54±3
----------	------	----------	------	---------	------	---------	------	----------	------

разных градиентов температуры в смеси бромоформа и диметилформамида. В каждом опыте измерялись равновесные положения всех пяти зерен и репера. Измерения проводились через каждые ~10 мин в течение не менее одного часа после установления их равновесных положений. Каждая приводимая в табл. 31 цифра является средней величиной из шести-восьми измерений, причем во всех без исключения экспериментах

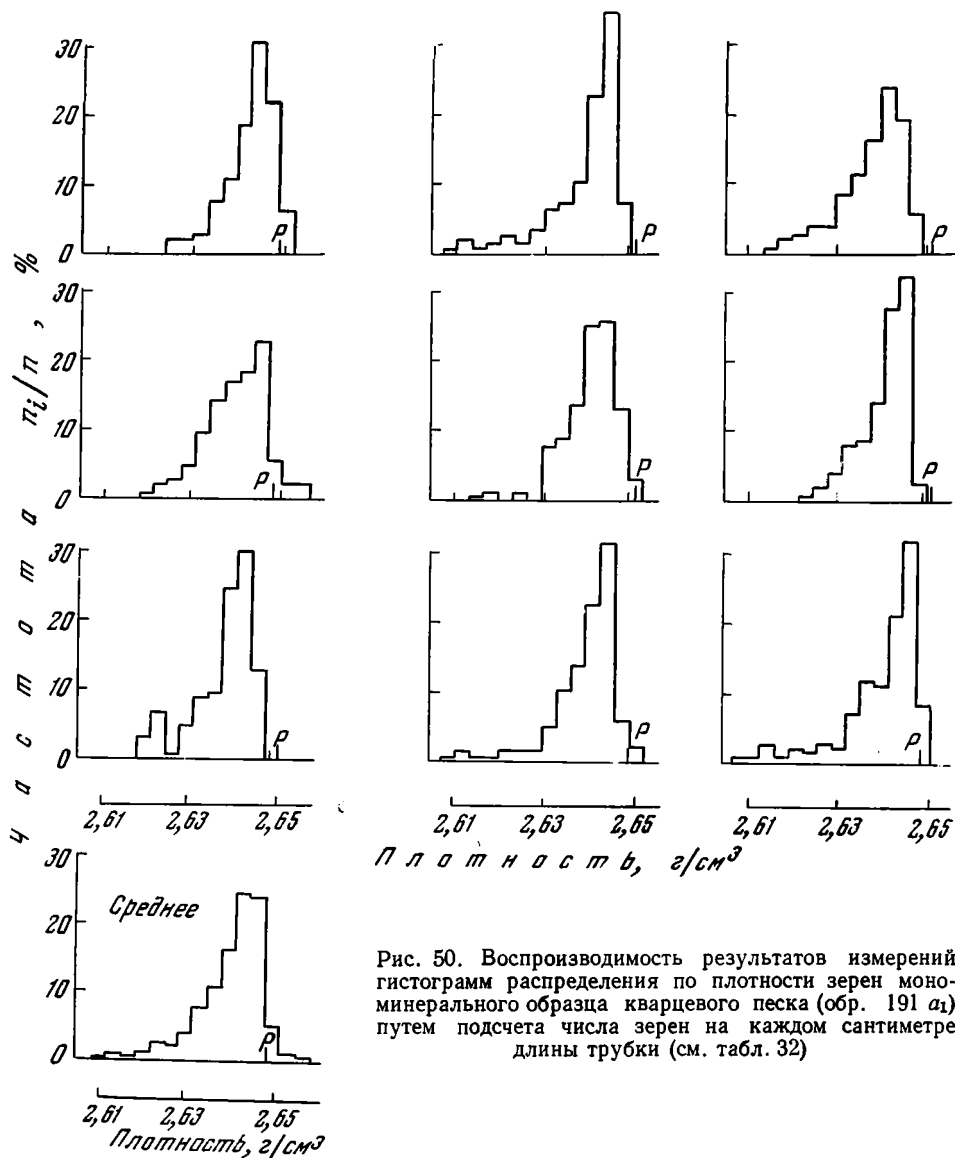


Рис. 50. Воспроизводимость результатов измерений гистограмм распределения по плотности зерен мономинерального образца кварцевого песка (обр. 191 a_1) путем подсчета числа зерен на каждом сантиметре длины трубки (см. табл. 32)

колебания истинных значений разности уровня между репером и данным зерном Δh от его средней величины не превосходило ± 1 мм. Это соответствует погрешности по шкале плотности $\Delta \rho \leq 0,0003$ г/см³. Из таблицы следует, что отклонение Δh от его средней величины во всех семи опытах при $\kappa = 1,25$ град/см менее ± 1 мм, а при $\kappa = 0,31$ град/см менее ± 4 мм, т. е. также в пределах погрешности $\Delta \rho \leq 0,0003$ г/см³. Однако при уменьшении градиента температуры отклонение результатов измерений Δh от его средней величины в разных опытах в несколько раз больше, чем отклонение от средней равновесной величины в данном опыте. Это говорит о том, что на результатах сказывается подготовка зерен к измерению и что при дальнейшем уменьшении градиента температуры $\kappa = 0,31$ град/см для уменьшения погрешности измерений плотности следует более тщательно готовить зерна к измерениям. Соответствующая методика для массовых исследований сейчас разрабатывается в нашей лаборатории.

Воспроизводимость результатов измерений гистограмм распределения по плотности зерен данного мономинерального образца кварца фракции 0,2—0,25 мм. На рис. 50 приведены результаты девяти независимых измерений распределения по плотности зерен одного образца кварцевого песка (обр. 191а₁) путем подсчета числа зерен на каждом сантиметре длины трубки. Измерения велись тем же методом, что и при обычных массовых определениях (см. стр. 65) в смеси бромформа и диметилформамида при градиенте температуры $\kappa = 1,25 \text{ град/см}$. Для каждого измерения

Таблица 32

Воспроизводимость статистических характеристик гистограмм распределения по плотности зерен данного образца кварцевого песка 191а₁.

Фракция 0,2—0,25 мм. Репер 2,649 г/см³. Рабочая жидкость — смесь бромформа с диметилформамидом

№ опыта	Средняя плотность, $\rho_{\text{ср}}$ г/см ³	Мода распределения, M_o г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
1	2,6301	2,6340	0,0069	—0,9	0,5
2	2,6315	2,6362	0,0079	—1,7	2,7
3	2,6318	2,6360	0,0075	—1,8	3,7
4	2,6310	2,6362	0,0082	—1,7	3,0
5	2,6300	2,6321	0,0060	—1,2	2,5
6	2,6317	2,6349	0,0056	—1,0	0,9
7	2,6313	2,6364	0,0067	—0,4	0,2
8	2,6320	2,6356	0,0054	—1,0	0,4
9	2,6316	2,6328	0,0067	—1,2	0,6

Среднее значение и его доверительные границы при пятипроцентном уровне значимости

2,6313 $\pm 0,0006$	2,6349 $\pm 0,0013$	0,0068 $\pm 0,0008$	—1,2 $\pm 0,4$	1,6 ± 1
------------------------	------------------------	------------------------	----------------	-------------

из исходного образца идентично отбиралось подряд 70 зерен. Статистические характеристики каждой измеренной гистограммы, их средние значения и доверительные границы показывают, с какой точностью воспроизводятся статистические характеристики плотности образца (табл. 32). Полученные погрешности близки к приведенным выше оценкам основных ошибок статистических характеристик при этом методе анализа. Это значит, что погрешность измерений обусловлена в основном случайным отбором проб (~ 60 измеренных зерен) из образца, а не погрешностями измерения гистограмм, т. е. сам метод измерения плотности позволяет достичь и большей точности определения указанных статистических характеристик. Как и следовало ожидать, погрешность определения средней плотности зерен кварца $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ оказалась значительно больше погрешности определения для отдельных зерен кварца $\pm 0,0003 \text{ г/см}^3$. Это обусловлено, в частности, сравнительно большой шириной интервала $0,0032 \text{ г/см}^3$.

На рис. 51 приведены результаты одиннадцати независимых измерений весовых гистограмм распределения по плотности зерен одного и того же образца кварцевого песка (обр. П-1) путем деления на фракции и взвешивания каждой фракции¹. Измерения велись обычным методом, т. е. в смеси бромформа и диметилформамида при $\kappa = 1,25 \text{ град/см}$. Для каждого измерения из образца идентично отбиралось $\sim 400 \text{ мг}$

¹ Мономинеральный образец кварцевого песка для этой цели был любезно предоставлен И. М. Симановичем.

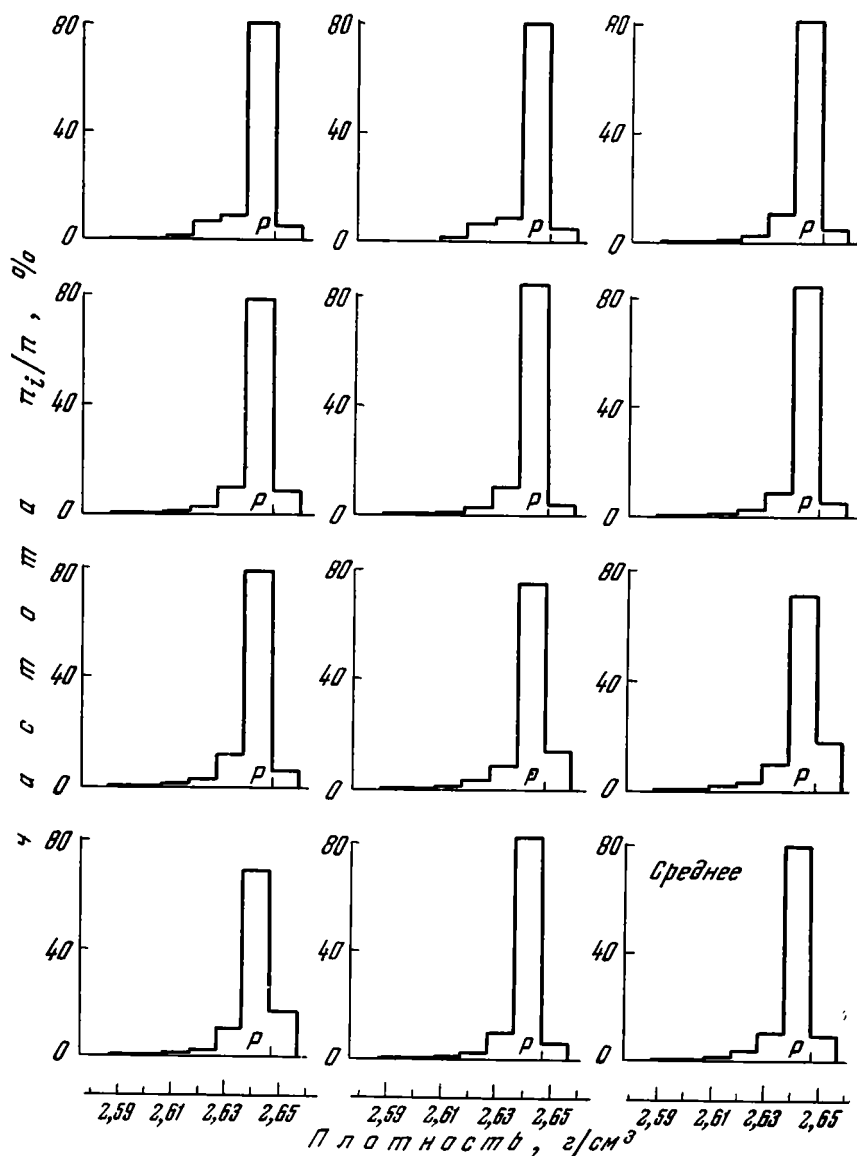


Рис. 51. Воспроизводимость результатов измерений гистограмм распределения по плотности зерен данного мономинерального образца кварцевого песка П—І в результате разделения его на градиентной трубке и последующего взвешивания на аналитических весах каждой выделенной фракции (см. табл. 33).

кварца. В табл. 33 приведены результаты измерений, из которых видна воспроизводимость статистических характеристик плотности, измеренных этим методом. Сравнивая полученные погрешности с оценками основных ошибок статистических характеристик при использовании в каждом опыте $\sim 10\,000$ зерен, следует считать, что погрешность этих измерений обусловлена в основном методом определения гистограмм, а не случайным отбором проб из образца.

Воспроизводимость результатов измерений весовых гистограмм распределения (для граувакк). Такие гистограммы получаются путем разделения образцов на градиентной трубке и последующего взвешивания на аналитических весах каждой

Воспроизводимость статистических характеристик плотности мономинерального кварцевого песка путем измерения весовых гистограмм

Образец Ц-1. Фракция 0,2—0,25 мм; навеска в каждом опыте ~ 400 мг

№ опыта	Среднее значение плотности, $\rho_{\text{ср}}$ г/см ³	Мода распределения, M_o , г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
1	2,6421	2,6423	0,0071	-1,0	3,6
2	2,6401	2,6419	0,0071	-1,6	3,7
3	2,6408	2,6430	0,0075	-2,1	8,4
4	2,6403	2,6418	0,0072	-2,2	8,3
5	2,6401	2,6419	0,0069	-1,5	3,2
6	2,6405	2,6429	0,0064	-2,4	10,2
7	2,6417	2,6422	0,0068	-1,1	3,9
8	2,6409	2,6419	0,0063	-1,9	8,4
9	2,6407	2,6418	0,0062	-1,9	7,9
10	2,6409	2,6419	0,0062	-2,2	9,6
11	2,6421	2,6424	0,0071	-1,2	4,0

Среднее значение и его доверительные границы при пятипроцентном уровне значимости

2,6409 $\pm 0,0005$	2,6422 $\pm 0,0003$	0,0068 $\pm 0,0004$	-1,7 $\pm 0,4$	6,5 ± 2
------------------------	------------------------	------------------------	----------------	-------------

Таблица 34

Воспроизводимость результатов определения весовых гистограмм распределения по плотности зерен граувакк, состоящих в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов

(обр. 7/4004, Джекказган)

Интервал плотности, $\Delta\rho$ г/см ³	Процент веса на интервал $\Delta\rho = 0,05$ г/см ³ по шкале плотности n_i/p					Среднее из пяти измерений
	I деление	II деление	III деление	IV деление	V деление	
2,45—2,50	0,11	0,09	0,09	0,31	0,31	0,18
2,50—2,55	0,16	0,09	0,09	0,49	0,31	0,23
2,55—2,60	3,14	3,12	2,82	1,89	1,85	2,56
2,60—2,65	84,31	81,55	81,07	83,11	78,28	81,65
2,65—2,70	7,54	10,38	11,35	10,68	12,47	10,49
2,70—2,75	3,16	3,43	3,63	2,64	4,47	3,46
2,75—2,80	0,94	0,71	0,45	0,25	1,39	0,75
2,80—2,85	0,63	0,49	0,33	0,30	0,86	0,52
2,85—2,90	0,16	0,14	0,14	0,36	0,06	0,17
Сумма	100,0	100,0	99,97	100,03	100,0	100,02

выделенной фракции. На рис. 52 приведены результаты пяти независимых определений весовых гистограмм образца граувакк, состоящего в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов (обр. 7/4004, Джекказган). Измерения проводились таким же методом, как и все остальные массовые определения плотностей обломков стекловатого базиса эффузивов (см. рис. 49, б). Для каждого измерения использо-

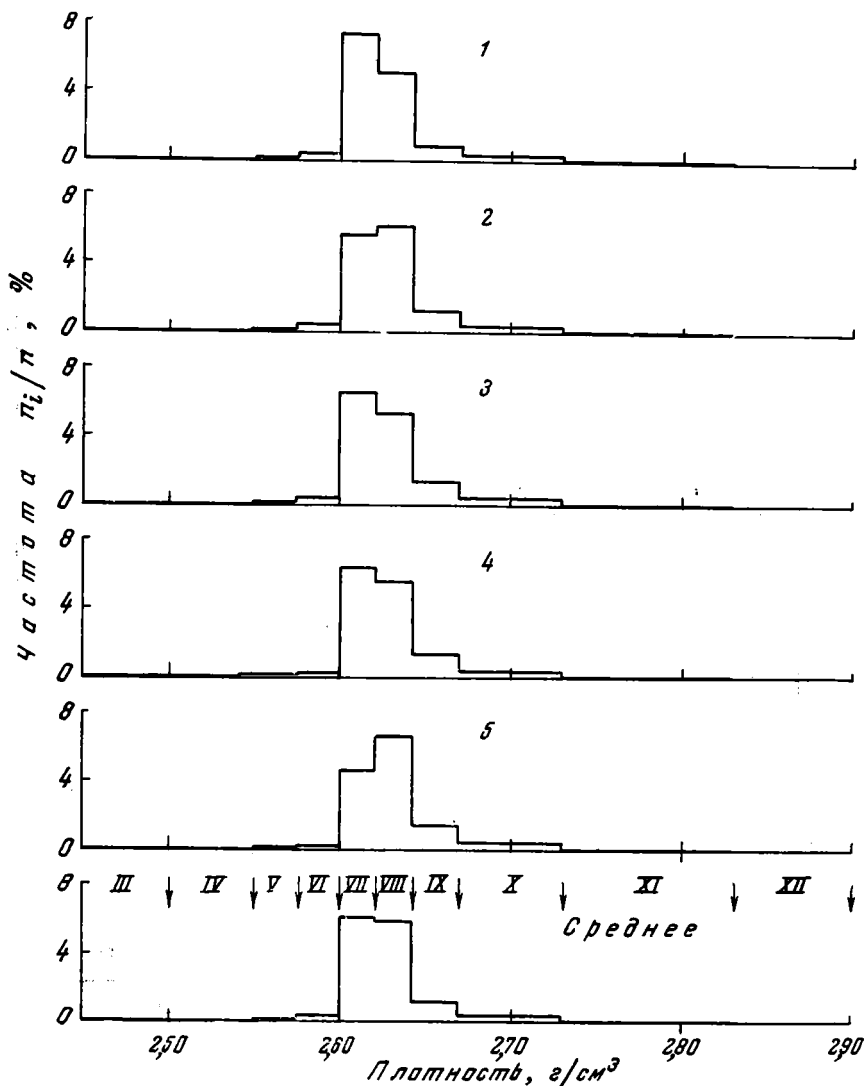


Рис. 52. Воспроизводимость результатов измерений весовых гистограмм распределения по плотности зерен образца граувакк Джекказгана, состоящих в основном из обломков стекловатого базиса эффузивов (обр. 7/4004) путем разделения его на градиентной трубке и последующего взвешивания на аналитических весах каждой выделенной фракции (см. табл. 34—35).

валось ~ 600 мг исходного образца фракции 0,2—0,25 мм. В табл. 34 приведен процент веса образца на интервал по шкале плотности $0,05 \text{ г/см}^3$ для каждой кривой на рис. 56. Результаты измерений статистических характеристик плотности сведены в табл. 35. При оценке разброса статистических характеристик следует учитывать, что фракции выделялись в довольно широких интервалах от 0,02 до $0,05 \text{ г/см}^3$.

Из сравнения таблиц 32, 33, 35 следует, что погрешности измерения средней плотности и моды распределения в методах подсчета зерен и взвешивания фракций примерно одинаковы, а погрешности среднего квадратичного отклонения, коэффициента асимметрии и коэффициента эксцесса в методе взвешивания фракций существенно меньше, чем в методе подсчета зерен.

Влияние процесса дробления образца на результаты измерений. Для выяснения вопроса о том, в какой мере процесс дробления минерала влияет на результаты измерений распределения его зерен по плотности, был проделан следующий опыт. Кусок оптического кварца был раздроблен и рассеян на фракции. Затем определялись гистограммы распределения по плотности зерен разных фракций точно

Таблица 35

Воспроизводимость статистических характеристик весовых гистограмм распределения зерен из граувакковых пород
(обр. 7/4004, Джекказган)

№ опыта	Средняя плотность, ρ г/см ³	Мода распределения, M_o г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
1	2,633	2,626	0,034	2,8	13
2	2,635	2,626	0,033	2,8	13
3	2,634	2,626	0,031	2,5	14
4	2,633	2,627	0,033	2,4	17
5	2,637	2,627	0,038	2,1	9
<i>Среднее значение и его доверительные границы при пятипроцентном уровне значимости</i>					
	2,634 $\pm 0,002$	2,626 $\pm 0,001$	0,034 $\pm 0,003$	2,5 $\pm 0,4$	13 ± 4

так же, как это делалось для других образцов (см. «Определение гистограмм...»). Условия работы следующие: рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта, репер 2,647 г/см³, градиент температуры в приборе $\kappa = 0,31$ град/см. Для каждого измерения использовали 70 зерен. Каждая гистограмма (рис. 53) является средней из двух-трех независимых измерений для зерен данной фракции. Из статистических характеристик (табл. 36) можно сделать ряд выводов: 1) при уменьшении размера

Таблица 36

Статистические характеристики гистограмм распределения по плотности зерен дробленого оптического кварца

Фракция, мм	Средняя плотность, $\rho_{ср}$ г/см ³	Мода распределения, M_o г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
0,50—1,0	2,6474	2,6472	0,0010	—0,2	2,2
0,25—0,50	2,6472	2,6471	0,0012	0,3	0,5
0,20—0,25	2,6466	2,6466	0,0015	—0,5	0,4
0,16—0,20	2,6449	2,6456	0,0021	—0,4	0
0,10—0,16	2,6449	2,6454	0,0026	—0,7	0,3
0,063—0,10	2,6453	2,6457	0,0038	—0,1	—0,6

зерен от ~ 1 мм до $\sim 0,1$ мм средняя плотность и мода распределения уменьшается на $\sim 0,002$ г/см³, а среднее квадратическое отклонение σ увеличивается от $\sim 0,001$ до $\sim 0,004$ г/см³; 2) как правило, коэффициенты асимметрии отрицательны, а коэффициенты эксцесса положительны, причем их абсолютные значения не превосходят удвоенной основной ошибки. Поэтому все гистограммы представляют собой нормальные распределения. Так как исходный образец был однородным оптическим

кварцем, то можно считать, что изменение статистических характеристик гистограмм распределения по плотности зерен разных фракций обусловлено в основном поверхностными трещинами, а также, возможно, дефектами структуры зерен, образованных при дроблении кварца. Такой вывод кажется правдоподобным, так как изменение гистограмм с уменьшением размера зерен до $\sim 0,1$ мм обусловлено в основном за счет появления новых зерен с меньшими плотностями, что приводит к отрицательной асимметрии. При переходе к фракции $0,063-0,1$ мм фиксируются уже и более тяжелые зерна: по-видимому, при размере зерен менее $\sim 0,1$ мм растет погрешность самого метода измерений. Если считать, что влияние поверхностных трещин при исследовании других минералов не больше, чем для зерен кварца, то результаты этого контрольного опыта можно принять за критерий того, в какой мере будут искажаться гистограммы распределения по плотности зерен любого другого минерала за счет его дробления, а также того, какие фракции следует измерять в каждом данном исследовании.

Размер зерен. Большинство измерений плотности минералов было выполнено на фракции $0,2-0,25$ мм. Известно, что с уменьшением размера зерен ($\leq 0,1-0,2$ мм) увеличивается погрешность измерений; при увеличении размера зерен до $0,2$ мм и более условия для измерений улучшаются. Возникает вопрос: при каких размерах зерен ($\geq 0,2$ мм)

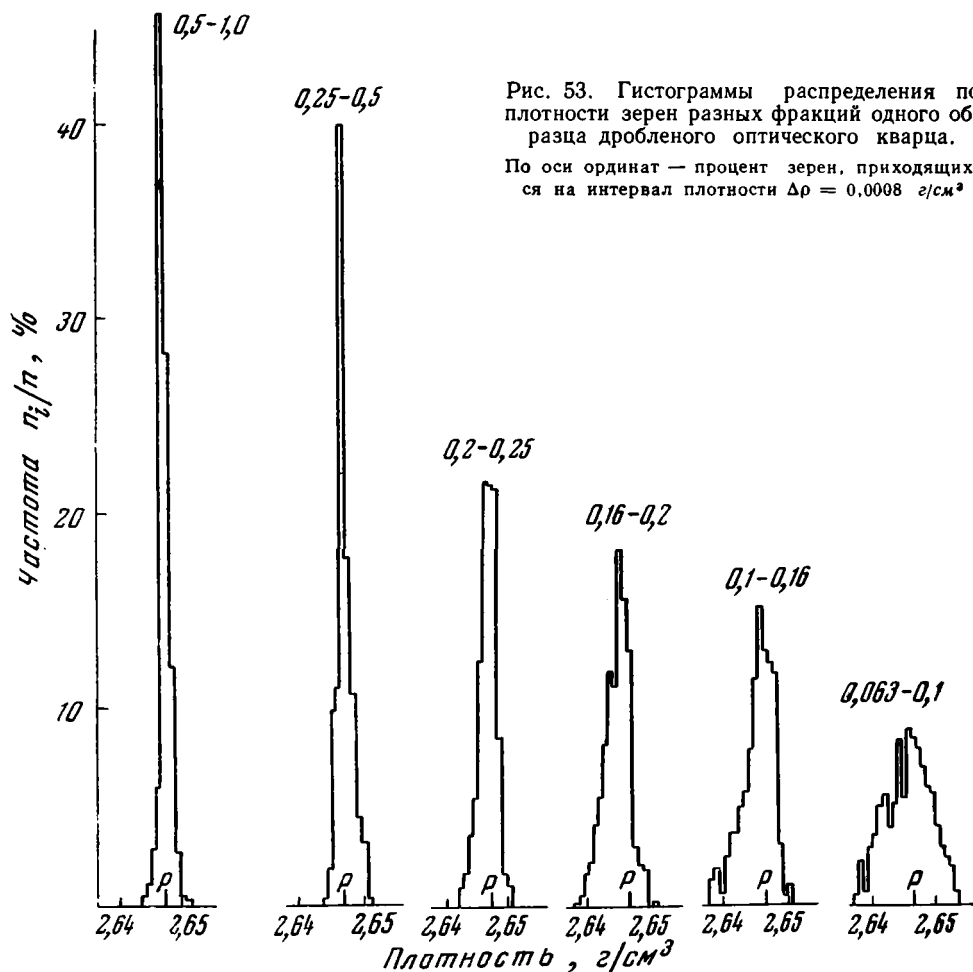


Рис. 53. Гистограммы распределения по плотности зерен разных фракций одного образца дробленого оптического кварца.

По оси ординат — процент зерен, приходящихся на интервал плотности $\Delta\rho = 0,0008$ г/см³

разумно исследовать плотность данного образца? На рис. 54 приведены результаты измерений гистограмм распределения по плотности зерен калиевого полевого шпата и альбита из гранита Приморья. Вначале были проведены измерения для фракции 1—1,5 мм. Затем исследуемые зерна дробились в ступке и измерялись зерна фракции 0,2—0,25 мм. Этот интервал был выбран потому, что размер зерен калиевого полевого шпата и альбита в этом образце гранита $\geq 0,2$ мм. Пики на кривых (рис. 54),

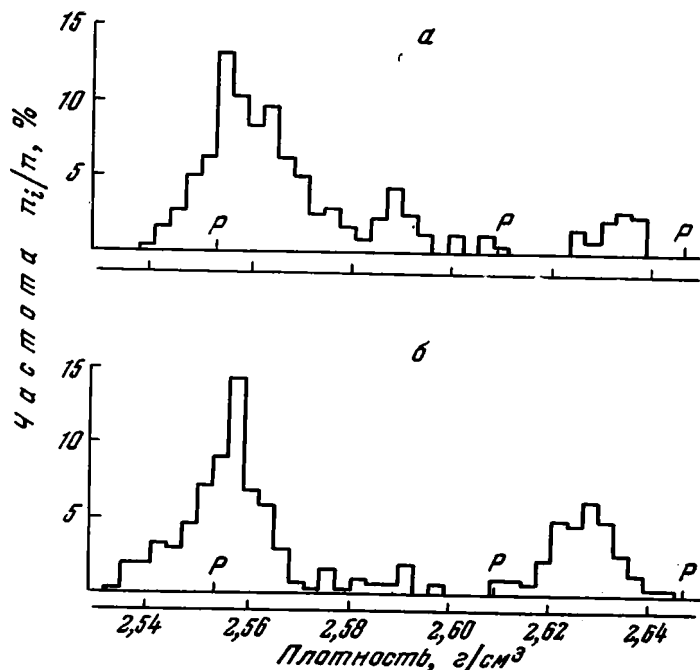


Рис. 54. Гистограммы распределения по плотности зерен калиевого полевого шпата и альбита из гранита Приморья (обр. 489). При переходе от фракции 1—1,5 мм (а) к фракции 0,20—0,25 мм (б) уменьшается число зерен сростков с промежуточной плотностью и увеличивается число чистых зерен калиевого полевого шпата и альбита соответственно с меньшей и большей плотностью

соответствующие калиевому полевому шпату и альбиту, значительно резче в интервале фракции 0,2—0,25 мм, чем фракции 1—1,5 мм. Из этого опыта следует, что в случае полиминеральных образцов, подвергающихся предварительному дроблению, определение гистограмм распределения зерен по плотности следует производить с фракциями, размер зерен в которых равен или менее размера зерен минералов, слагающих данную породу. Это требование выполняется при всех исследованиях в нашей лаборатории.

Включения других минералов в исследуемых зернах. Очевидно, включения с большей плотностью повышают плотность исследуемых зерен и, наоборот. Однако бывают случаи, когда это «очевидное» правило не выполняется. Например, исследованное нами кварцевое зерно 5 (табл. 15) имеет включения гематита (плотность $5,1 \text{ г/см}^3$), а в целом плотность зерна меньше, чем аналогичных зерен, не содержащих включения гематита. Более того, контрольный опыт показал, что зерно в равновесном положении в градиентной трубке ориентируется так, что наверху всегда оказывается тот его край, в котором есть включения гематита. Вероятно, полости, включающие гематит, содержат пустоты, не просматриваемые оптическими методами.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Основные характеристики метода. Пикнометрический метод также широко используют для измерения плотности твердых тел и жидкостей. Объем пикнометра при данной температуре определяют путем измерения веса дистиллированной воды, заполняющей его до определенной метки, так как плотность чистой воды при данной температуре известна до шестого знака после запятой. Для определения плотности жидкости пикнометрическим методом достаточно измерить вес жидкости в объеме пикнометра до метки на нем, а для определения плотности твердого тела необходимо измерить вес сухого образца, а также общий вес этого образца в пикнометре и воды (или другой жидкости) в оставшемся объеме пикнометра до метки на нем. Поэтому погрешность определения плотности твердого тела данным методом будет всегда больше погрешности определения плотности жидкости этим же методом. К сожалению, имеется еще один фактор — незамеченные пузырьки газа как в жидкости, так и на поверхности твердого тела, которые увеличивают погрешность измерения плотности. Предотвратить возможность их появления в жидкости значительно легче, чем на поверхности твердого тела (т. е. при обычных методах измерения жидкость дегазировать легче, чем твердое тело). Для определения плотности минералов пикнометрическим методом с наименьшей погрешностью следует, во-первых, избрать метод, дающий наименьшую погрешность измерения плотности жидкости, и, во-вторых, обязательно предусмотреть тщательную дегазацию твердого тела.

Как указывалось выше, наибольший интерес для минералогических исследований представляет измерение плотности минералов с погрешностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ или менее. Исходя из этого, по-видимому, для минералов с размером зерен $\geq 0,1 \text{ мм}$ при $\rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ плотность следует измерять в основном методами сравнения с плотностью жидкости (флотационными, на правитационных градиентных трубках), так как они дают возможность сравнительно легко с необходимой точностью определять плотность минералов. Это тем более правильно, что этими методами можно определять не просто среднюю плотность минерала, а гистограмму распределения по плотности зерен данного минерала, что другими методами сделать практически невозможно.

Для достаточно точного определения среднего значения плотности зерен минералов с размером от $\geq 0,1 \text{ мм}$ до $\leq 0,5 \text{ мм}$ и плотностью $\geq 4 \text{ г/см}^3$ можно рекомендовать дифференциальный пикнометрический метод, в котором используют пикнометры с узким горлышком (диаметр $\sim 1,0 \text{ мм}$) и который дает возможность измерять плотность с погрешностью менее $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ при сравнительно большой навеске ($\sim 7 \text{ г}$). Этот метод можно использовать и для точного определения плотности тяжелых жидкостей. Из литературы хорошо известно (Кац, 1948; Шатенштейн и др., 1957; Кац и Лаптева, 1959), что такого типа дифференциальные пикнометрические методы широко используют для массовых измерений плотности воды с точностью до шестого знака после запятой и что из пикнометрических методов он является наиболее точным, так как в нем сведено к минимуму влияние основных источников ошибок, связанных с измерением температуры и объема жидкости.

Достаточно хорошо установлено, что природная вода из данного источника (например, вода московского водопровода) после необходимой очистки ее от примесей (как растворенных, так и взвешенных) имеет постоянную плотность с точностью до шестого знака после запятой. Дифференциальный пикнометрический метод для жидкостей дает возможность определять отношение $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}$, где ρ — плотность исследуемой жидкости, а ρ_0 — плотность эталонной жидкости (например,

водопроводной воды). Зная плотность эталонной жидкости, можно определить плотность исследуемой жидкости. Если этим методом определять плотность не воды, а тяжелых жидкостей и тем более их смеси с соответствующими более легкими растворителями, то, естественно, погрешность будет больше, чем для воды. Однако из пикнометрических методов описываемый дифференциальный метод дает возможность измерять плотность данной жидкости с наибольшей точностью. Погрешность измерения для смеси тяжелой и легкой жидкостей будет тем меньше, чем меньше разность давления паров компонентов смеси. Разберем последовательно отдельные операции при измерении плотности дифференциальным пикнометрическим методом (Кац и Лаптева, 1959) и результаты контрольных измерений.

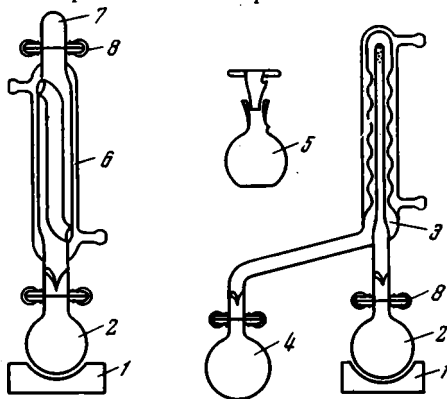


Рис. 55. Схема очистки воды.

1 — колба-нагреватель; 2 — кипятильники; 3 — вертикальный прямой холодильник; 4 — сборник конденсата; 5 — кварцевый сборник конденсата (при последней перегонке); 6 — обратный холодильник; 7 — крышка; 8 — зажимы

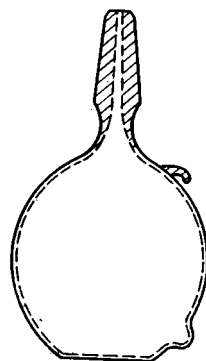
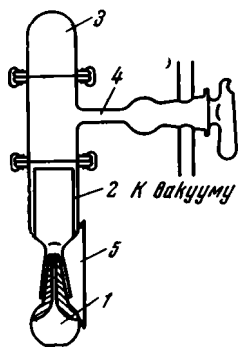


Рис. 56. Разрез пикнометра

Очистка эталонной жидкости (водопроводная вода). Если вода не содержит заметных количеств примесей, в особенности органических, то достаточно проводить, во-первых, кипячение с обратным холодильником в присутствии перманганата калия в течение приблизительно одного часа и, во-вторых, трехкратную перегонку, отбрасывая начальные и конечные фракции ($\sim 10\%$ от объема перегоняемой жидкости). В таком случае погрешность определения отношений $\Delta\rho/\rho_0$ за счет недостаточной очистки воды оказывается значительно меньше $1 \cdot 10^{-6}$. При наличии заметных количеств органических примесей воду предварительно очищают путем окисления примесей на катализаторе (например, окиси меди) при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ с кислородным дутьем. Контрольные измерения показали, что электропроводность очищенной воды при этом оказывается менее $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для очистки воды при массовой работе удобно пользоваться стеклянной аппаратурой со стандартными (коническими или плоскими) шлифами (рис. 55).

Калибровка пикнометров. В работе были использованы в основном кварцевые плоскодонные пикнометры нестандартной конструкции (рис. 56). Пикнометры должны быть прозрачные, без пузырьков и раковин. Горлышко пикнометров выполнено в виде толстостенного конического шлифа (диаметром $\sim 6 \text{ мм}$) с капиллярным отверстием диаметра $\sim 1 \text{ мм}$. Каждый пикнометр пришлифован к своей наполнительной воронке. Длина капилляра 10—15 мм. Капилляр должен плавно переходить в резервуар пикнометра, иначе трудно удалять пузырьки из него при дегазации жидкости и исследуемого минерала. Торец горлышка

Рис. 57. Схема наполнения пикнометров.



1 — пикнометр; 2 — наполнительная воронка; 3 — крышка; 4 — наполнитель; 5 — резинка (или пружинка) для крепления пикнометра к воронке

пикнометра отшлифован; с краев торца сошлифована фаска во избежание откалывания кусочков кварца на острых краях. К каждому пикнометру припаян отросток для его крепления к наполнителю. Отросток этот не выдувают, а припаивают к внешней поверхности пикнометра. Каждый пикнометр и воронку к нему путем травления плавиковой кислотой одинаково нумеруют.

Измерение плотности (жидкости или минерала) осуществляют на двух пикнометрах. Каждый образец измеряют независимо дважды. Поэтому калибровать следует одновременно не менее четырех пикнометров примерно одинаковой емкости ($\sim 25 \text{ см}^3$). Вначале пикнометры тщательно очищают от грязи, в особенности от крупинки наждака, которым притирался шлиф, и споласкивают дистиллированной водой. Затем их последовательно прокаливают (при $\sim 200^\circ$), охлаждают в эксикаторе с сухим воздухом, протирают внешние стенки спиртом, и когда спирт высыхает, взвешивают на аналитических весах. Эти операции повторяют периодически до тех пор, пока не будет достигнута сходимость в весе каждого сухого пикнометра в пределах чувствительности весов. Затем пикнометры наполняют очищенной эталонной жидкостью. Наполнитель симметричен и дает возможность крепить пикнометр с воронкой либо снизу капилляром вверх при наполнении пикнометров, либо сверху капилляром вниз при выливании из пикнометра жидкости (рис. 57). Смазкой в конических шлифах пикнометров служит жидкость, вливаемая в прибор. Последовательной сменой давления в наполнителе жидкость вливают в пикнометр и затем дегазируют под вакуумом до полного прекращения выделения пузырьков из него (для получения вакуума можно использовать форвакуумный масляный насос). Если верхняя часть капилляра при этом не заполняется, то легким нагреванием (например, рукою) жидкость расширяют и выталкивают из капилляра последний пузырек воздуха. Заполненность капилляров легко наблюдать в проходящем свете. Для контроля заполненные пикнометры держат под откачкой несколько минут. Чтобы вылить жидкость из пикнометра, необходимо предварительно вогнать в него пузырек воздуха. Легким нагреванием часть жидкости выталкивается на торец капилляра и снимается фильтровальной бумагой. При последующем охлаждении в пикнометр втягивается пузырек воздуха. В результате легкого встряхивания пикнометра пузырек всплывает к его доньшку. Поставив пикнометр с воронкой в наполнитель сверху капилляром вниз, а крышку снизу, последовательной сменой давления жидкость из пикнометра выливают в крышку.

Два пикнометра, наполненных эталонной жидкостью, помещают в гнезда вращающейся (от мотора Уоррена на 60 об/мин) мешалки термостата, температуру в котором поддерживают на $2-4^\circ \text{C}$ выше комнатной. Уровень воды в термостате должен быть таким, чтобы шлифы пикнометров выступали над поверхностью воды (на $\sim 10 \text{ мм}$). Оба пикнометра оказываются последовательно в одних и тех же «местах» термостата.

Разность между температурами обоих пикнометров будет по крайней мере на порядок меньше колебаний температуры в термостате, которую легко поддерживать с точностью $\pm 0,1^\circ$ в ультратермостате (например,

типа ТС-15). Пикнометры необходимо выдерживать в термостате не менее 40 мин. За это время пикнометры принимают температуру термостата, на торец капилляра выступает капля жидкости и постепенно высыхает. Необходимо следить за одновременным высыханием торцов обоих пикнометров. В случае необходимости фильтровальной бумагой снимают часть капли с края торца одного из пикнометров. Затем оба пикнометра одновременно вынимают из термостата; на воздухе температура в них и уровень жидкости в капилляре будут понижаться. Через ~ 15 мин пикнометры протирают спиртом (кроме торца!) и уже сухими ставят на разные чашки весов. Как правило, один из пикнометров, заполненный эталонной жидкостью, оказывается тяжелее другого. К более легкому пикнометру подбирают грузик и определяют показание весов. Вес грузика подгоняют так, чтобы показание весов было по возможности наименьшим и отсчитывалось без стандартных гирь. Кроме того, определяют истинный вес эталонной жидкости в объеме каждого пикнометра при температуре термостата: $P_1 = P' - P_0$, где P' — истинный вес пикнометра с эталонной жидкостью при температуре термостата, P_0 — истинный вес сухого пикнометра. Для определения истинного веса приводят результаты взвешивания к пустоте путем учета плотности кварца, эталонной жидкости и гирь. Для уменьшения влияния колебаний плотности воздуха целесообразно соединять в пары для дифференциального метода пикнометры, объемы которых отличаются лишь в пределах ~ 1 см³. На этом заканчивается калибровка пикнометров.

Определение плотности жидкости. Плотность исследуемой жидкости определяют из двух измерений на разных парах пикнометров. Для измерения один пикнометр данной пары заполняют эталонной, второй — исследуемой жидкостью и дегазируют. Затем пикнометры одновременно термостатируют и помещают на разные чашки весов с калибровочным грузиком точно так же, как это делалось при калибровке. Учитывая показания весов при калибровке, определяют разность между весами исследуемой и эталонной жидкостей $\Delta P'$ в объеме пикнометра, предназначенного для заполнения анализируемой жидкостью, при температуре термостата. Результаты взвешивания приводят к пустоте:

$$\Delta P_1 = \Delta P' - d' \cdot \Delta P' / d,$$

где d' — плотность воздуха при взвешивании, d — плотность гирь. Все остальные грузы, находящиеся на чашках весов в момент определения $\Delta P'$, не нуждаются в поправке на плотность воздуха, так как их использовали при калибровке. Зная истинные значения ΔP_1 и веса эталонной жидкости в объеме пикнометра P_1 , находят для анализируемой пробы $\Delta \rho / \rho_0 = \Delta P_1 / P_1$.

Определение плотности минерала. Зерна исследуемого образца должны иметь достаточно малый размер, чтобы легко было вводить образец в пикнометр через капилляр, и достаточно большой размер, чтобы в период дегазации жидкости зерна не всплывали бы через капилляр в воронку. Контрольные опыты показали (см. ниже), что эти условия вполне выполняются при диаметре капилляра в пикнометрах ~ 1 мм и при размере зерен $\geq 0,1$ мм, но $\leq 0,5$ мм. Плотность исследуемого минерала определяют из двух измерений на разных парах пикнометров. Один из пикнометров данной пары заполняют эталонной жидкостью. Во второй пикнометр вначале вводят ~ 7 г исследуемого образца. Для этого предварительно высушивают пикнометр путем доведения его до постоянного веса (аналогично тому, как это делалось при калибровке). Затем тщательно высушивают наполнительную воронку к нему. Укрепляют пикнометр в наполнительной воронке с помощью пружинки. Тщательно отмывают образец от мелкой пыли и высушивают его. Сухой образец всыпают в воронку с пикнометром. Путем легкого постукива-

ния по воронке образец за $\sim 10\text{--}15$ мин всыпают через капилляр в пикнометр. Затем очищают внешнюю поверхность пикнометра и определяют истинный вес исследуемого образца в пикнометре: $P = P_2 - P_0$, где P_2 — истинный вес сухого пикнометра с образцом, P_0 — истинный вес сухого пикнометра. После этого воронку очищают от следов образца. Пикнометр с образцом крепят к воронке, в которую наливают эталонную жидкость, чуть пошевеливают в шлифе, чтобы смочить его эталонной жидкостью, и крепят к наполнителю снизу капилляром вверх для заполнения эталонной жидкостью. Соединяя наполнитель то с вакуумом, то с воздухом, последовательно выкачивают воздух из пикнометра и вводят в него эталонную жидкость. После заполнения пикнометра жидкостью начинают дегазировать внутреннюю поверхность пикнометра и зерен, а также эталонную жидкость. В данном случае важно тщательно дегазировать весь пикнометр, так как поверхность зерен большая и все неровности их сколов должны быть смочены для предотвращения возможности прилипания к поверхности зерен пузырьков. Процесс дегазации образца значительно ускоряется, если слегка постукивать по пикнометру (пальцем, резинкой) в моменты, когда наполнитель соединен с вакуумом. Однако следует иметь в виду, что даже при очень слабом постукивании, когда над пикнометром вакуум, иногда могут образовываться пузырьки пара и после достаточной дегазации всего пикнометра. При дегазации пикнометра с образцом следует визуально контролировать, не поднимаются ли вверх до капилляра исследуемые зерна: это создает опасность выталкивания их через капилляр в наполнительную воронку, что приведет к изменению веса образца в пикнометре и к ошибке в измерении.

Когда оба пикнометра данной пары заполнены и дегазированы, их вынимают из наполнителей, одновременно термостатируют и помещают на разные чашки весов вместе с калибровочным грузиком точно так же, как это делалось при калибровке. Учитывая показание весов при калибровке, определяют разность между показаниями весов $\Delta P''$ в случаях, когда в обоих пикнометрах данной пары была лишь эталонная жидкость и когда в одном из пикнометров был, кроме того, и исследуемый образец. Результаты взвешивания приводят к пустоте:

$$\Delta P_2 = \Delta P'' - d' \cdot \Delta P'' / d.$$

Плотность минерала, очевидно, можно определить по формуле

$$\rho = \frac{P \cdot \rho_0}{P - \Delta P_2},$$

где P — вес образца в пикнометре; ΔP_2 — разность весов образца в пикнометре и эталонной жидкости в объеме образца; $P - \Delta P_2$ — вес эталонной жидкости в объеме образца; ρ_0 — плотность эталонной жидкости.

Для контроля погрешности описанного метода была проведена серия измерений плотности окатанного кварцевого песка (табл. 37).

Из изложенного выше следует, что описанный дифференциальный пикнометрический метод действительно дает возможность измерять плотность минералов с погрешностью $\pm 0,001$ г/см³ или менее, однако он требует сравнительно большой подготовки к измерениям, нестандартной аппаратуры, большой навески образца в сравнительно узком диапазоне размеров зерен и большего времени (примерно рабочий день) для измерения одного образца при налаженной аппаратуре. С другой стороны, большой опыт использования этого метода для анализа воды показал, что его легко применять в любых аналитических лабораториях.

Сводка результатов контрольных измерений плотности окатанного кварцевого песка дифференциальным пикнометрическим методом
Фракция 0,1—0,25 мм. Вес образца в каждом измерении от 7 до 8 г

№ пикнометра	Плотность из измерений на каждой паре пикнометров, ρ г/см ³	Среднее значение плотности из измерений на обоих парах пикнометров, ρ г/см ³
1 и 2 3 и 4	2,6475 2,6487	2,6481
1 и 2 3 и 4	2,6491 2,6478	2,6484
1 и 2 3 и 5	2,6478 2,6479	2,6479
1 и 2 3 и 5	2,6468 2,6471	2,6470
—	—	2,6479 (среднее)

МЕТОД ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Как известно, этим методом вес тела определяют путем взвешивания его в воздухе, а объем тела — определением разности весов тела в воздухе и жидкости известной плотности (по гидростатическому выталкиванию). Не будем останавливаться ни на деталях метода, ни на его многочисленных успешных применениях в минералогии и геологии; это подробно описано в монографиях, изданных у нас до 1951 г. Разберем лишь ряд работ, опубликованных за последние годы, в которых путем детального анализа теории метода и принципиальных улучшений техники измерений авторам удалось уменьшить погрешность измерения малых изменений плотности твердых тел примерно до шестого знака после запятой. Это дало возможность широко использовать метод гидростатического взвешивания для исследования изменений концентрации дефектов структуры в твердых телах под воздействием различных факторов (пластической деформации, излучений, возникающих при ядерных реакциях, отжига и т. д.). Этот метод применяется в основном для исследования металлов и сплавов, т. е. для твердых тел, плотность которых невозможно исследовать методом сравнения с плотностью жидкости. Есть все основания считать, что в дальнейшем этот метод будут успешно использовать и при исследовании

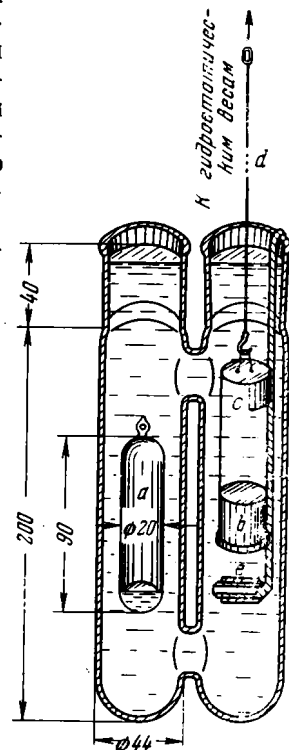


Рис. 58. Схема прецизионных измерений плотности твердых тел комбинированным методом флотации поплавка и гидростатического взвешивания образца (S раерен, 1959). а — кварцевый поплавок, загруженный необходимым количеством ртути; б — измеряемый образец; в — держатель; d — проволока подвеса к весам; e — приспособление для снятия образца с держателя. Размеры даны в миллиметрах

довании концентрации дефектов структуры минералов плотностью $> 4 \text{ г/см}^3$.

В работе Спэпена (Spraeren, 1959) описан прибор для гидростатического взвешивания образца в рабочей жидкости и одновременного измерения ее плотности с помощью поплавка. Метод пригоден, в частности, и в тех случаях, когда исследуемый образец из-за его реакции с водой следует взвешивать не в воде, а в другой (органической) жидкости, где часто вследствие испарения появляются градиенты температуры, уменьшающие точность обычного метода гидростатического взвешивания. На рис. 58 приведена принципиальная схема измерений. Поплавок объемом $\sim 30 \text{ см}^3$ калибруют гидростатическим взвешиванием в воде. В сообщающийся U-образный сосуд рабочую жидкость перегоняют под вакуумом. Сосуд погружают в термостат, температуру в котором устанавливают такой, чтобы поплавок был в жидкости в безразличном равновесии в течение времени взвешивания образца; причем середину образца при взвешивании устанавливают примерно на уровне середины поплавка. В этих условиях гидростатическое взвешивание всегда осуществляется в жидкости с плотностью поплавка и не зависит ни от каких неоднородностей в жидкости, так как они будут идентичны для образца и поплавка. Такая деталь дифференциальности метода автоматически исключает влияние на результаты измерений каких бы то ни было градиентов температуры внутри U-образной трубки. Этим методом изменение плотности полированных цилиндров урана объемом $\sim 12 \text{ см}^3$ измерялось в CCl_4 с погрешностью $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ при постоянстве температуры $\pm 0,005^\circ \text{C}$ и чувствительности весов $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$.

В работе Белла (Bell, 1958) описан дифференциальный метод гидростатического взвешивания. Метод позволяет измерять малые изменения плотности твердых тел с точностью $\sim 10^{-4} \text{ г/см}^3$ без точного измерения температуры рабочей жидкости. В обычном методе гидростатического взвешивания погрешность измерения плотности в значительной мере определяется точностью измерения температуры рабочей жидкости при взвешивании. При использовании дифференциального метода образец не взвешивают, а определяют лишь разность весов образца и противовеса. Поэтому вместо точного измерения температуры необходимо лишь поддерживать одинаковую температуру в образце и противовесе, что на опыте можно сделать значительно точнее. Противовес сделан из того же вещества, той же формы и примерно той же массы (до $\sim 0,01\%$), что и образец. Вес образца $\sim 150 \text{ г}$. Температура в пределах $15\text{—}30^\circ \text{C}$ поддерживалась с точностью $\sim 0,01^\circ \text{C}$. Рабочими жидкостями служили диэтилфталат ($\rho = 1,117 \text{ г/см}^3$ при 20°C) и четырехбромистый ацетилен ($\rho = 2,96 \text{ г/см}^3$ при 20°C). Разработанный метод предназначен для исследования изменения плотности образцов под влиянием различных воздействий. Контрольные опыты над закаленным образцом стали показали, что в процессе отжига его плотность увеличивается на $\sim 0,00320 \text{ г/см}^3$, причем погрешность измерения не превосходит $\pm 0,00015 \text{ г/см}^3$. В работе Белла изложены теория метода, подробное описание экспериментальной установки со специально оборудованными аналитическими весами, термостатом и конструкцией измерительной юветы для образца и противовеса, а также ряд деталей техники измерений.

В работах Кульман-Вилсдорф и Сезаки (Kuhlmann-Wilsdorf, Sezaki, 1963а, б) описан усовершенствованный метод дифференциального гидростатического взвешивания. В метод, описанный в работе Белла (Bell, 1958), они ввели ряд изменений. В частности, вместо стеклянного они используют толстостенный металлический U-образный сосуд (из алюминия, меди и т. п.) для определения разности весов образца и противовеса в жидкости. Измерительный сосуд не термостатируют.

В дифференциальном методе надо знать точно не температуру, при которой производят взвешивание, а разность температур образца и противовеса при взвешивании их в жидкости. Для этой цели вокруг образца и противовеса в жидкости установлены два толстостенных (~ 1 мм) медных цилиндра, изолированных от металлического измерительного сосуда. Медные цилиндры соединены константановой проволокой; кроме того, каждый из них присоединяют медной проволокой к одной из клемм чувствительного гальванометра. С помощью такой дифференциальной термопары медь-константан, где спаями служат медные цилиндры, устанавливают разность температур между образцом и противовесом в моменты их взвешивания с точностью $\sim 0,001^\circ\text{C}$. В результате взвешивания вводят соответствующую термическую поправку. Это уменьшает относительную погрешность измерения плотности за счет непостоянства температуры в измерительном сосуде до $\sim 10^{-6}$. Повторяемость результатов измерений плотности образца алюминия (рабочая жидкость диэтилфталат) весом ~ 10 и ~ 50 г была в пределах $5 \cdot 10^{-7}$ г/см³. Авторы считают, что предельная точность метода $2 \cdot 10^{-7}$ г/см³.

РАЗДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ПО ПЛОТНОСТИ ПРИ $\rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ НА ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОВ В ЗАДАННЫХ ИНТЕРВАЛАХ ПЛОТНОСТИ. НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ СМЕСИ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Под разделением минералов по плотности мы понимаем разделение поликомпонентного образца (смеси разных фаз) или мономинерального образца (например, кварца) на фракции, зерна в которых имеют плотность в заданном узком интервале (часто порядка $0,01 \text{ г/см}^3$ и даже менее). Зерна каждого мономинерального природного образца имеют разные плотности в пределах $\leq 0,04 \text{ г/см}^3$, т. е. каждый такой образец характеризуется гистограммой распределения его зерен по плотности. Поэтому разделить по плотности смесь из разных минералов можно лишь в случае, если соответствующие гистограммы распределения зерен для разных компонентов в смеси не перекрываются. Если же гистограммы перекрываются, то в зависимости от их статистических характеристик компоненты либо можно частично разделить, либо лишь обогатить, либо нельзя ни обогатить, ни разделить (рис. 59). Большой опыт разделения по плотности минералов в нашей лаборатории показал,

что практически все указанные разные случаи взаимного расположения гистограмм распределения компонентов смеси могут быть как для разных минералов, так и для одного и того же минерала, но разного генезиса.

В тех случаях, когда средние значения плотности компонентов смеси отличаются на $\geq 0,1 \text{ г/см}^3$, образец следует делить не на градиентной трубке, а на более простой аппаратуре

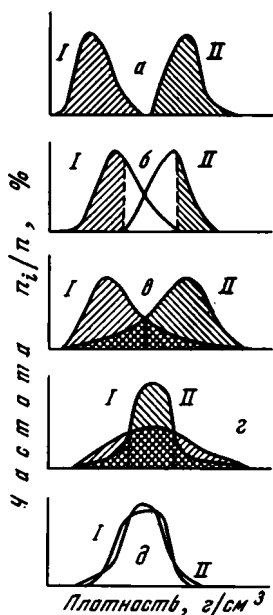


Рис. 59. Возможные случаи взаимного расположения кривых распределения по плотности зерен двух компонентов смеси, подлежащих разделению.

а — кривые не перекрываются, компоненты I и II можно разделить; б — кривые частично перекрываются, компоненты I и II можно лишь частично разделить; в — кривые перекрываются, но имеют разные значения средней плотности, моды распределения и коэффициента асимметрии, компоненты I и II можно лишь обогатить; г — кривые перекрываются, но имеют разные средние квадратичные отклонения и коэффициенты эксцесса, компоненты I и II можно лишь обогатить; д — кривые перекрываются и имеют близкие статистические характеристики, компоненты I и II нельзя ни разделить, ни обогатить

(например на делительных воронках методом доливания отдельных капель исходных компонентов смеси и т. п.). На гравитационной градиентной трубке следует делить образцы в случаях, когда, например: а) разность средних плотностей компонентов смеси $\leq 0,1 \text{ г/см}^3$; б) просвет по плотности между кривыми распределения компонентов смеси $\leq 0,01 \text{ г/см}^3$ или его совсем нет; в) определения гистограмм распределения показывают, что зерна данного исследуемого образца имеют разные плотности в пределах $\leq 0,1 \text{ г/см}^3$ и его необходимо разделить на 10—15 фракций с разными заданными пределами плотности порядка $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$ или менее. Эти задачи решать старыми, более простыми методами практически невозможно (Бергер и Ефимов, 1961; Кухаренко, 1961; Кобранова, 1962).

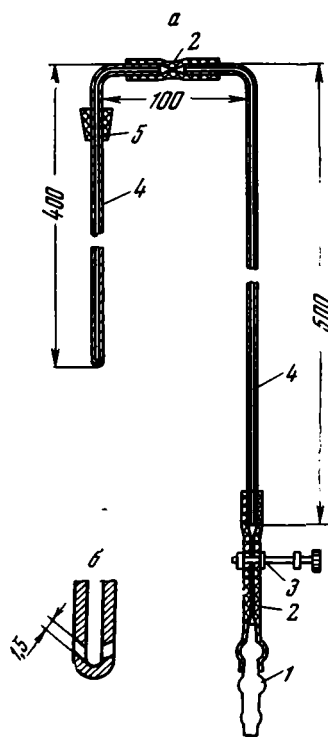
ТЕХНИКА РАЗДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ НА ГРАВИТАЦИОННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ТРУБКАХ

Как указывалось выше, после установления стационарного состояния реперы и каждое из исследуемых зерен, находящиеся в градиентной трубке, занимают свои устойчивые равновесные уровни, на которых плотность репера или зерна равна плотности жидкости. Выше этого уровня плотность жидкости уменьшается, а ниже — увеличивается. В каждом опыте работают при определенном градиенте температуры, который известен из предварительной градуировки прибора. Зная термический коэффициент объемного расширения рабочей жидкости, можно рассчитать, насколько меняется плотность рабочей жидкости на один сантиметр приборной шкалы (см. табл. 48). Плотность репера известна из предварительной калибровки. Поэтому по его равновесному уровню в трубке можно определить либо плотность жидкости на любом расстоянии от репера (вверх или вниз), либо уровень в трубке относительно положения репера, на котором жидкость имеет требуемую плотность (в пределах данных условий эксперимента).

Опыт разделения по плотности разных природных образцов на градиентной трубке показал, что целесообразно придерживаться следующего порядка работы. Оптическими методами (в шлифах или в иммерсии) определяют, какие фазы имеются в образце и какие размерные фракции $\geq 0,1 \text{ мм}$ следует делить. Затем породу дробят до необходимых размеров (порядка или менее размеров зерен интересующих нас компонентов). Используя 100—200 зерен, определяют гистограмму распределения зерен по плотности (см. «Определение гистограммы распределения»). Путем сопоставления результатов микроскопического исследования образца с измеренным распределением его зерен по плотности определяют, во-первых, какие пики на кривой распределения соответствуют отдельным компонентам смеси и, во-вторых, исходя из уже имеющегося опыта работы и литературных данных о плотности минералов, на сколько фракций следует делить данный образец и каковы должны быть пределы по шкале плотности для каждой из этих фракций. Причем часто целесообразно выделять разные фракции в неодинаковых интервалах по плотности. Затем выбирают рабочую жидкость, для которой известен термический коэффициент объемного расширения, и необходимый репер (или реперы). Зная требуемые пределы по плотности для каждой фракции, изменение плотности жидкости на расстоянии 1 см приборной шкалы, определяют для каждой фракции два уровня относительно репера, в пределах которых следует выделять данную фракцию с плотностями в заданных пределах.

После установления равновесных уровней зерен и реперов в приборе из него с помощью сифона (рис. 60) выливают жидкость вместе с исследуемыми зёрнами между заданными уровнями. Перед вводом в гради-

Рис. 60. Сифон.



а — сифон; б — конец сифона в увеличенном масштабе. 1 — стеклянный переход (при заполнении сифона жидкостью на него одевают грушу); 2 — резиновая трубка (вакуумная, внутренний диаметр ~ 2 мм, внешний — ~ 10 мм); 3 — зажим; 4 — толстостенный стеклянный капилляр (внешний диаметр ~ 5 мм, внутренний $\sim 1,5 - 2$ мм); 5 — резиновая пробка. Торцы сифона запаивают; отверстия (диаметры $\sim 1 - 1,5$ мм) на боковой поверхности вблизи торца сделаны под острым углом к оси капилляра для предотвращения втекания жидкости в капилляр с уровнем ниже отверстий

ентную трубку сифон заполняют рабочей жидкостью, но в самый конец его вводят пузырек воздуха (на длине капилляра $\sim 5 - 10$ мм). Чтобы не нарушать равновесного положения зерен и репера, сифон вводят в прибор медленно: вначале на 5—10 мин. лишь в верхнюю часть трубки, где наибольшая температура и где нет рабочей жидкости; затем, медленно опуская вниз, концом сифона касаются поверхности жидкости в трубке и визуально наблюдают, не создает ли сифон конвекционных потоков в жидкости; при необходимости выдерживают сифон над жидкостью еще в течение нескольких минут. При отсутствии пузырька воздуха в конце сифона

при повышении температуры жидкости из него выдавливается капля, которая создает конвекционные потоки в трубке. Последующее движение сифона вниз до необходимого уровня в градиентной трубке при аккуратной работе не создает потоков ниже конца сифона, а сверху всю жидкость выливают в данную фракцию и контролируют, чтобы в сифон вошло при этом и несколько пузырьков воздуха. Затем сифон вынимают из трубки и промывают той же рабочей жидкостью, собирая все оставшиеся в сифоне зерна в выделяемую фракцию. Аналогично выделяют остальные фракции. В тех случаях, когда выливают фракцию «пика», а затем фракцию, относящуюся к минимуму на гистограмме, промывать сифон следует с особой тщательностью: в противном случае следующая фракция, в которой зерен мало, может существенно засориться зернами предыдущей фракции. Очевидно, фракция, собранная со дна трубки, будет иметь большую плотность, чем у нижнего выделенного сифоном уровня, а фракция, собранная с самого верха вместе с зернами на поверхности жидкости, будет иметь меньшую плотность, чем у верхнего выделенного сифоном уровня.

За счет возможных термических конвекционных потоков, обусловленных начальной разностью температур сифона и жидкости на данном уровне трубки, потоков, обусловленных механическим перемешиванием жидкости сифоном при недостаточно аккуратном его вводе в трубку, а также вертикальных потоков у конца сифона, обусловленных гидродинамикой выливаемой фракции, границы последних могут оказаться размытыми. Поэтому в зависимости от требуемой точности выделенные фракции иногда повторно делят: отбивают в отходы более тяжелые и более легкие «крылья» каждой фракции. При необходимости их можно не выбрасывать, а делить повторно на соответствующие фракции.

Сопоставление интервалов плотности каждой фракции с результатами микроскопического анализа ее показывает, в какой мере границы фракций были выбраны правильно или как они должны быть изменены. За-

тем в зависимости от задачи исследования выделенные фракции подвергают также химическому, спектральному, структурному и другим анализам. Ниже для иллюстрации приведены некоторые полученные в нашей лаборатории результаты по разделению поликомпонентных и мономинеральных образцов.

РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Дробному разделению по плотности подвергались многие поликомпонентные образцы, зерна которых имели разброс по шкале плотности порядка $\sim 0,1\text{--}0,4 \text{ г/см}^3$, в том числе обломки стекловатого базиса эффузивов граувакковых песчаников разного возраста и разных районов, ассоциации минералов в гранитах и ассоциации силикатных аутигенных минералов, выделенных из карбонатных пород. Приведем лишь два примера.

Ассоциация минералов гранита (обр. 1000, Приморье; Кац и Муравьев, 1966). После дробления исследовалась фракция $0,2\text{--}0,25 \text{ мм}$. Методом смежных жидкостей измерялось распределение зерен по плотности (рис. 61, а). Условия опыта: в каждом измерении использовалось 140 зерен и два репера, градиент температуры $\kappa = 1,25 \text{ град/см}$, рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Сравнение результатов микроскопического анализа исходного образца и литературных данных о плотности соответствующих минералов с гистограммой распределения показало, что, по-видимому, пик $\sim 2,54\text{--}2,56 \text{ г/см}^3$ соответствует ортоклазу, пик $\sim 2,61\text{--}2,62 \text{ г/см}^3$ — олигоклазу и пик $\sim 2,62\text{--}2,65 \text{ г/см}^3$ — кварцу.

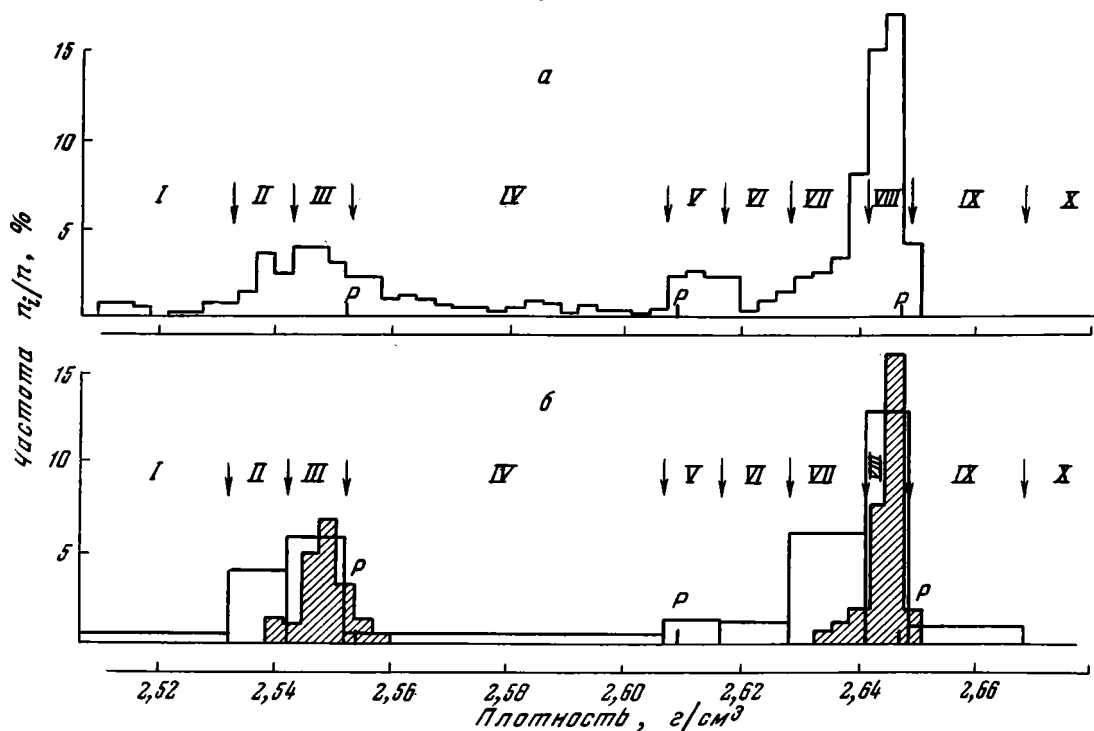


Рис. 61. Гистограммы распределения по плотности зерен гранита фракции $0,2\text{--}0,25 \text{ мм}$ (обр. 1000). Гистограмма а определена методом смежных жидкостей на малом числе зерен (140). Гистограмма б (не заштрихованная) измерена методом разделения ($\sim 600 \text{ мг}$) и последующего взвешивания каждой выделенной фракции, т. е. является весовой гистограммой распределения. Заштрихованные участки — контрольные измерения распределения зерен соответственно III и VII выделенных фракций

Исходя из этого, было решено разделить образец на 10 фракций, чтобы выделить как наиболее чистые зерна каждого минерала, так и зерна-сростки минералов. В табл. 38 приведены границы как намеченных, так и в действительности выделенных фракций. Из этой таблицы следует, что прибор дает возможность при указанных условиях эксперимента

Таблица 38

Заданные и действительные границы выделенных фракций
из обр. 1000

№ фракции	Заданные границы для выделения фракций, $\Delta\rho$ г/см ³	Действительные границы выделенных фракций, $\Delta\rho$ г/см ³
I	<2,530	<2,533
II	2,530—2,540	2,533—2,543
III	2,540—2,555	2,543—2,553
IV	2,555—2,605	2,553—2,607
V	2,605—2,620	2,607—2,617
VI	2,620—2,630	2,617—2,628
VII	2,630—2,640	2,628—2,641
VIII	2,640—2,650	2,641—2,648
IX	2,650—2,665	2,648—2,668
X	>2,665	>2,668

выделять фракции с границами в пределах нескольких тысячных от заданных требуемых границ. Каждая из выделенных фракций взвешивалась. Зная вес и ширину интервала по шкале плотности, для каждой

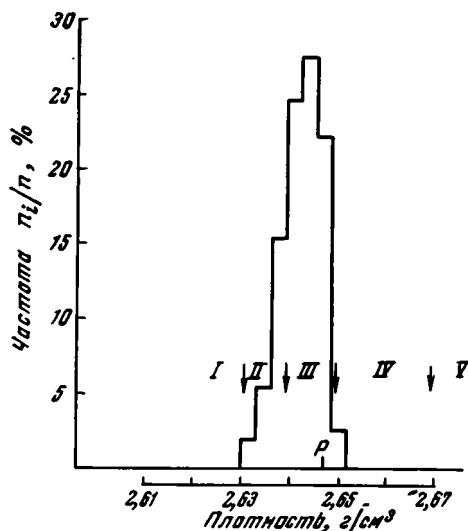


Рис. 62. Гистограмма распределения по плотности зерен кварца, выделенного из гранита (обр. 1000) с помощью электростатического сепаратора ТБЭС-6000

фракции определялась частота n_i/n (%). Весовая гистограмма распределения приведена на рис. 61, б (незаштрихованные прямоугольники). Для контроля во фракциях III и VIII были определены гистограммы распределения их зерен. Для наглядности эти гистограммы приведены в том же масштабе: заштрихованная площадь равна площади прямоугольника для соответствующей фракции. Из этих гистограмм видно, что основное количество зерен ($\geq 90\%$) действительно лежит в пределах границ выделенных фракций с точностью до нескольких тысячных по шкале плотности. Изучение зерен каждой из выделенных фракций (табл. I) показывает, что изложенный метод дает возможность не только получать мономинеральные фракции из поликомпонентной системы, но и проследивать

разные типы зерен одного и того же минерала и сростков, которые появляются в разных смежных фракциях.

На рис. 62 приведены результаты измерений гистограммы распределения зерен мономинерального кварца, выделенного из того же образца

Таблица 39

Минеральный состав (%), характер включений и плотность грауваккового песчаника, состоящего в основном из зерен стекловатого базиса эффузивов
(обр. 333 из Карагандинского бассейна)

Фракции и интервалы их плотности $\Delta\rho$ в г/см ³	Показатель преломления жидкости	Углистые зерна	Светлые тонкозернистые обломки базиса *	Микрозернистые обломки базиса **	Просвечивающие бурые обломки базиса **	Зерна альбита с многочисленными сростками базиса	Относительно чистые зерна альбита	Зерна олигоклаза	Зерна кварца со сростками базиса	Относительно чистые зерна кварца
I —2,300—2,400	—	18	53	11	18	—	—	—	—	—
II —2,400—2,450	—	12	—	45	43	—	—	—	—	—
III —2,450—2,500	—	—	—	90	6	4	—	—	—	—
IV —2,500—2,550	—	—	—	80	10	10	—	—	—	—
Va —2,550—2,575	1,554	—	—	72	3	25	—	—	—	—
	1,535	—	—	34	36	30	—	—	—	—
	1,525	—	—	—	70	30	—	—	—	—
	1,554	—	—	46	3	—	51	—	—	—
Vб —2,575—2,600	1,535	—	—	10	40	—	50	—	—	—
	1,525	—	—	—	48	—	52	—	—	—
	—	—	—	60	4	—	—	2	34	—
VI —2,600—2,620	—	—	—	38	22	—	—	—	—	40
VII —2,620—2,642	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
VIII —2,642—2,700	1,544	—	—	84	16	—	—	—	—	—
	1,544	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* В этих зернах устанавливалось, что их показатель преломления меньше показателя преломления канадского бальзама.

** В этих зернах устанавливалось, что их показатель преломления больше показателя преломления канадского бальзама во фракциях I—IV и VI—VII или других жидкостей во фракциях Va, Vб, VIII.

с помощью электростатического сепаратора ТБЭС-6000¹. Общий характер этой гистограммы соответствует кварцевому пику на рис. 61. Стрелками на рис. 62 указано, как именно был далее разделен на пять фракций этот мономинеральный кварц. Микроскопический анализ этих фракций показал, что характер зерен в них соответствует зернам кварца исходного образца 1000 лишь во фракциях VII—IX (табл. I). Из приведенных результатов эксперимента следует, что даже когда необходимо исследование плотности зерен лишь одного минерала из данного поликомпонентного образца, то более правильно это сделать на естественном «фоне» других минералов в том же интервале плотности, а не выделять раньше из образца интересующую «мономинеральную» фракцию другими методами.

Граувакковый песчаник, состоящий в основном из зерен стекловатого базиса эффузивов (обр. 333, Карагандинский бассейн; М. Я. Кац, В. Д. Шутов, неопубликованные результаты совместных исследований). Породу дробили и кипятили в течение ~10 мин в пятипроцентном растворе соляной кислоты для освобождения зерен от возможных карбонатных примазок и выделяли фракцию 0,2—0,25 мм. Методом смежных жидкостей определяли гистограмму распределения зерен по плотности. Затем образец разделяли на девять фракций. Каждую из них взвешивали и строили весовую гистограмму. Обе гистограммы приведены на рис. 49 (см. «Определение плотности минералов»). Каждая из выделенных фракций подвергалась тщательному микроскопическому анализу (табл. 39). Обр. 333 поликомпонентный микрозернистый. Большинство зерен в изученных фракциях имеет микроагрегатное строение. Микроскопически установлено, что в образце отмечается девять качественно различных типов зерен. Углистые зерна и светлые тонкозернистые обломки базиса присутствуют только в легких фракциях (I и II). Микрозернистые и просвечивающие бурые обломки базиса присутствуют во всех фракциях (I—VIII). Относительно чистые зерна кварца, олигоклаза и альбита, а также их ростки с обломками базиса оказались во фракциях с соответствующими интервалами плотности, но на фоне различных типов зерен базиса.

РАЗДЕЛЕНИЕ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Все результаты разделения мономинеральных образцов получены в практически идентичных условиях работы: концентрация образца в приборе ~20 мг/см³, исходная навеска ~500 мг, размер зерен 0,2—0,25 мм, градиент температуры в приборе $\gamma = 1,25$ град/см, рабочая жидкость — смесь бромойода и спирта. Использовался один репер (для исследования ортоклаза — 2,554 г/см³, кварца — 2,647 г/см³, мусковита — 2,832 г/см³), так как из предварительных определений гистограмм было установлено, что зерна каждого образца имеют разброс по плотности в пределах ~0,03—0,04 г/см³ и укладываются в пределах шкалы прибора с данным градиентом температуры. Фракции из градиентной трубки выделялись так же с помощью сифона (рис. 60), как и в случае разделения поликомпонентных образцов. Контрольные опыты показали, что после первого деления гистограмма распределения зерен каждой фракции в пределах ~10% от веса фракции своими «крыльями» выходит за пределы границ этой фракции примерно на несколько тысячных по шкале плотности. При недостаточно аккуратной работе эти цифры могут оказаться и несколько выше. Поэтому производилось повторное деление каждой фракции при тех же условиях, в которых делился образец.

¹ Выделено в Лаборатории разделения минералов ИГЕМ АН СССР, руководимой К. К. Никитиным.

На рис. 63 приведена гистограмма, а на табл. II — микрофотографии зерен выделенных фракций мономинерального аутигенного ортоклаза из известковых тектонических брекчий Мангышлака (обр. 330/61; Кац и Муравьев, 1966). В I фракции оказались сравнительно чистые зерна ортоклаза с минимальным количеством включений. С увеличением плотности во фракциях II и III количество включений возрастает. Большая часть включений во фракциях I—III представлена альбитом. Фракции IV и V состоят из агрегатов альбита, включенных в кристаллы ортоклаза, но в V, наиболее тяжелой, фракции появляются также и зерна пирита.

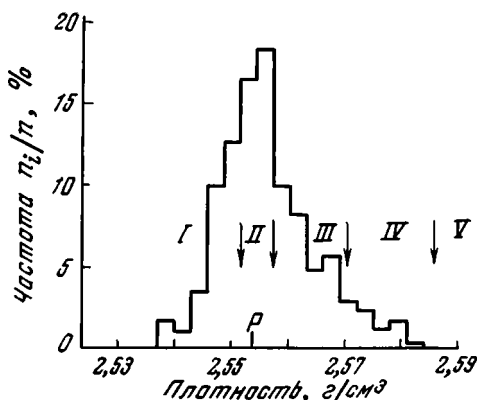


Рис. 63. Гистограмма распределения по плотности зерен мономинерального аутигенного ортоклаза, обр. 330/61 (см. табл. II). Стрелками указаны пределы выделенных фракций

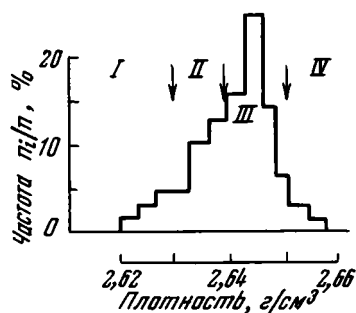


Рис. 64. Гистограмма распределения по плотности зерен мономинерального кварцевого песка (обр. 52a₁) тортонского яруса юго-западной части Русской платформы, из района Львова (см. табл. III). Стрелками указаны пределы, выделенных фракций

На рисунках 64 и 65 приведены (Кац и Шутов, 1963) гистограммы, а на табл. III и IV микрофотографии выделенных фракций из двух образцов кварцевых песков тортонского яруса юго-западной части Русской платформы: обр. 52a₁ — с платформы (район Львова) и обр. 61a₁ — из Предкарпатского прогиба (район Косова).

Анализ результатов измерений показывает, что каждый из этих «мономинеральных» образцов содержит свою характерную ассоциацию зерен кварца, типы которых имеют объективную количественную характеристику согласно гистограммам распределения. В частности, кварц из песков краевого прогиба имеет более широкий набор фракций по плотности, чем кварц из платформенных песков, а минеральный состав общих фракций, присутствующих в обоих образцах кварца в заданном интервале плотности, тождествен, т. е. разница между образцами состоит не в качественном отличии минеральных типов кварца, а в основном в количественном соотношении. Таким образом, тонкое разделение по плотности позволяет выделить и количественно охарактеризовать различные типы кварцевых зерен в данном образце мономинеральных кварцевых песков.

На рис. 66 приведена (Кац и Шутов, 1963) гистограмма, а на табл. V — микрофотографии выделенных фракций из кварцевого песка плиоцена Апшеронского полуострова (обр. 2 нк/50). Привлекает к себе внимание то, что в IV фракции были обнаружены свежие зерна плаггиоклаза (основного андезина), концентрация которого в исходном образце $\ll 1\%$. Обычно считают, что основного андезина в осадочных кварцевых песках нет. В более ранних тщательных минералогических исследованиях обычными оптическими методами (без градиентной трубки) в этом образце основной андезин не был обнаружен.

Анализируя результаты как вышеописанных, так и других не описанных здесь опытов, проведенных в нашей лаборатории, можно сделать следующие общие замечания относительно разделения на градиентной трубке по плотности как поликомпонентных, так и мономинеральных образцов.

1. Так как по гистограмме можно оценить весовой процент данной выделенной фракции по отношению к весу исходного образца, то, зная процент данного типа зерен, содержащихся во фракции, можно оценить процент этих зерен в исходном образце.

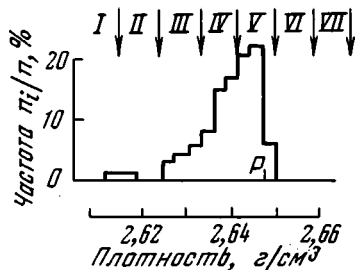


Рис. 65. Гистограмма распределения по плотности зерен мономинерального кварцевого песка (обр. 61а₁) тортонского яруса юго-западной части Русской платформы, Предкарпатский прогиб, район Косова (см. табл. IV). Стрелками указаны пределы выделенных фракций

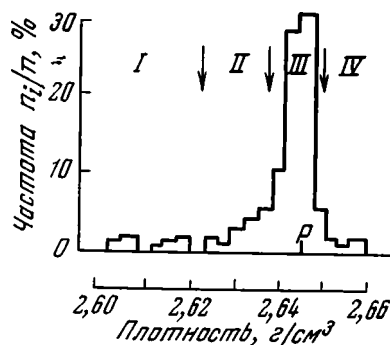


Рис. 66. Гистограмма распределения по плотности зерен мономинерального кварцевого песка (обр. 2нк/50) плинсена Апшеронского полуострова (см. табл. V). Стрелками указаны пределы выделенных фракций

2. При делении ряда образцов часто получаются фракции, плотность зерен в которых значительно больше или меньше, чем пределы изменения плотности зерен данного образца согласно гистограмме (например, образцы 333, 1000, 61а₁, 330/61 и др.), снятой на ограниченном числе зерен ($\sim 100\text{--}200$) путем их подсчета на каждом сантиметре длины трубки. При обычных микроскопических методах исследования минералогического состава исследуются лишь сотни зерен. Это значит, что зерна такого типа, которых очень мало в образце ($\ll 1\%$), в обычных оптических анализах легко пропустить. Если плотность этих зерен не совпадает с основными пиками гистограммы, то после дробного деления образца весом $\sim 5\text{--}10 \text{ г}$ на градиентной трубке можно обнаружить такого типа зерна, плотность которых отличается от плотности зерен значительной части образца на $\sim 0,01 \text{ г/см}^3$ и даже менее и которого в образце $\geq 0,01\%$.

РАЗДЕЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ОДНОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВИДА, НО РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Приведенные выше примеры разделения «мономинеральных» образцов и последующий минералогический анализ выделенных фракций (рис. 63, 64, 65, 66; табл. II, III, IV, V) показывают, что по существу каждый из этих образцов представляет собой смесь в той или иной пропорции различных типов зерен, отличающихся по плотности до $\leq 0,04 \text{ г/см}^3$. Поэтому, если образец, содержащий зерна одного минерального вида, но разного генезиса за счет различных условий образования будет состоять из набора разных типов зерен и в результате последующих процессов все эти генетические разновидности одного и того же минерала окажутся в одной породе (например, песке), то совершенно реально на градиентной

трубке их либо разделить, либо обогатить. Причем, если гистограммы распределения по плотности зерен генетических разновидностей данного минерала не перекрываются, а имеют просвет хотя бы порядка $\sim 0,001$ — $0,005 \text{ г/см}^3$, то их можно полностью разделить; если перекрываются частично, то можно выделить лишь те части минерала различного генезиса, которые на гистограммах распределения не перекрываются. Если же они перекрываются полностью, то могут быть два случая: если статистические характеристики гистограмм генетических разновидностей минерала сильно различаются, то каждую из них можно обогатить, а если эти характеристики близки, то по плотности их нельзя ни разделить, ни обогатить (см. рис. 59).

На рис. 67 приведены результаты измерений распределения по плотности зерен в трех образцах: а) скарнового мусковита; б) аутигенного мусковита из тектонических брекчий Мангышлака; в) смеси этих мусковитов по $\sim 50\%$. Просвет по плотности обоих мусковитов очень большой и дает полную возможность идеально разделить их на градиентной трубке. Минералогические и другие характеристики обоих мусковитов приведены в разделе «Детальное исследование плотности минералов...»

На рис. 68 приведены гистограммы распределения зерен кварцевого песка из Предкарпатского прогиба (обр. 61а₂) и аутигенного кварца из тектонических брекчий Мангышлака (обр. 331/61). Ассоциация разных типов зерен в обр. 61а₂ должна быть идентичной соответствующей ассоциации в обр. 61а₁ (см. рис. 65; табл. IV). Минералогические характеристики зерен отдельных фракций, выделенных из аутигенного кварца (обр. 331/61), приведены в разделе «Детальное исследование плотности минералов...» Несмотря на то, что гистограммы распределения зерен обоих кварцев разного генезиса частично перекрываются, большую часть зерен каждого образца из их смеси можно выделить на градиентной трубке в достаточно чистом виде (рис. 68).

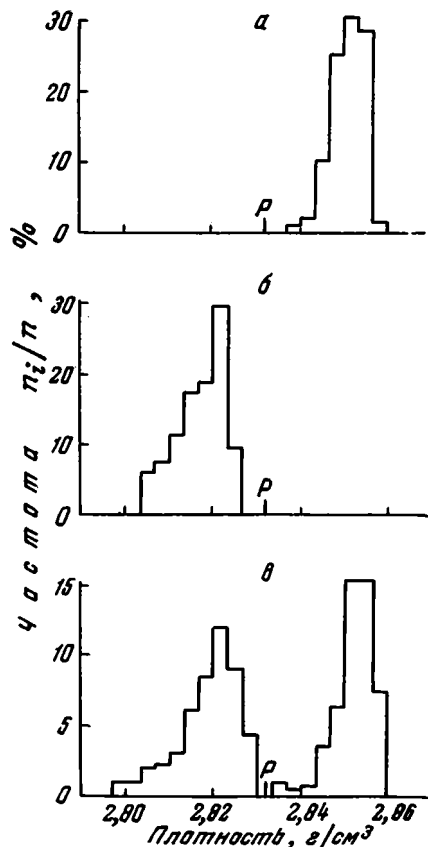


Рис. 67. Гистограммы распределения по плотности зерен мономинеральных мусковитов.

а — мусковит скарновый (высокотемпературный); б — мусковит аутигенный (низкотемпературный); в — смесь обоих мусковитов; слева — аутигенный, справа — скарновый. Все кривые приведены в одном масштабе

РАЗДЕЛЕНИЕ МАЛОГО ЧИСЛА ЗЕРЕН

Для выяснения вопроса, можно ли на градиентной трубке делить по плотности малые навески, был проведен следующий опыт. Из фракции стекловатого базиса эффузивов с размером зерен $0,2$ — $0,25 \text{ мм}$, выделенной по шкале плотности в пределах $2,53$ — $2,57 \text{ г/см}^3$, были отсчитаны 500 зерен ($\sim 15 \text{ мг}$). Они были разделены на градиентной трубке на

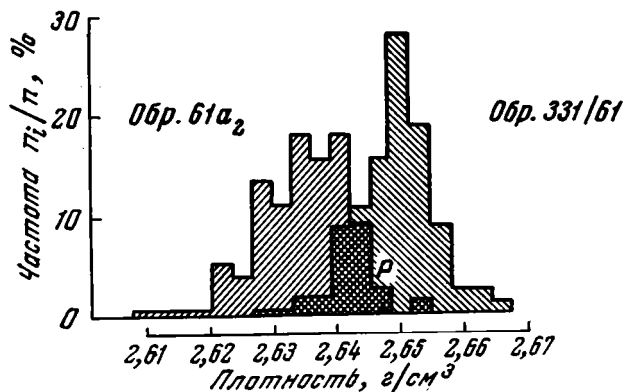


Рис. 68. Гистограммы распределения по плотности зерен двух мономинеральных образцов: кварцевого песка из Предкарпатского прогиба (обр. 61а₂) и аутигенного кварца из тектонических брекчий п-ова Мангышлак (обр. 331/61)

четыре фракции. Условия эксперимента: репер 2,554 г/см³, градиент температуры $\kappa = 1,25$ град/см, рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Каждая выделенная фракция подвергалась повторному делению: их «крылья» выбрасывались. Всего во всех четырех выделенных фракциях было собрано 160 зерен. Затем для контроля точности разделения

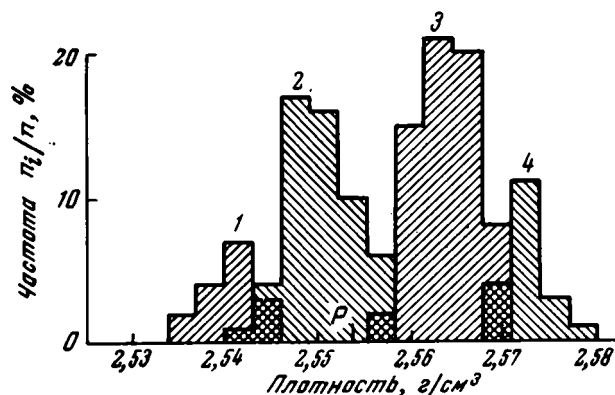


Рис. 69. Гистограммы распределения по плотности зерен, выделенных из небольшого количества зерен исходного образца (обр. 500) стекловатого базиса эффузивов.

1—4 — различные фракции, выделенные по шкале плотности

определялась гистограмма распределения зерен каждой выделенной фракции. Наложение гистограмм распределения для смежных фракций порядка 0,002 г/см³ (рис. 69). При необходимости потери зерен можно уменьшить; для этого при повторном делении «крылья» не выбрасывают, а заново делят.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ ВЫДЕЛЯЕМЫХ ФРАКЦИЙ ПО ШКАЛЕ ПЛОТНОСТИ

Выделение из исходного образца фракций с интервалами по шкале плотности около $\sim 0,01$ г/см³ осуществлялось многократно. Для обнаружения небольших различий типов зерен следует выделять фракции в более узких интервалах плотности. Был поставлен опыт для выясне-

ния предельных возможностей с этой точки зрения используемой градиентной трубки. Условия: репер $2,647 \text{ г/см}^3$; градиент температуры $\kappa = 1,25 \text{ град/см}$, рабочая жидкость — смесь бромформа и спирта. Из образца кварцевого песка с окатанными зернами размером $0,25\text{—}0,5 \text{ мм}$ была выделена фракция весом $34,2 \text{ мг}$ в интервале плотности $\Delta\rho \sim 0,007 \text{ г/см}^3$. Гистограмма этой выделенной фракции приведена на рис. 70а. Из этой фракции было выделено две фракции весом $8,1$ и $10,7 \text{ мг}$ с интервалами плотности $\Delta\rho \sim 0,002 \text{ г/см}^3$. Их гистограммы (рис. 70, б, в) определялись при градиенте температуры $\kappa = 0,31 \text{ град/см}$. Так как зерен было много, их удавалось сосчитать лишь на «крыльях» гистограмм. Максимальное число зерен сосчитать было невозможно, и оно оценивалось по весу фракции и среднему размеру зерен. Из этого опыта видна полная возможность выделения достаточно чистых фракций (до $\sim 90\%$) с интервалами плотности в несколько тысячных. Описанный опыт проводился на приборе, схематический разрез которого приведен на рис. 39. По-видимому, в гравитационных градиентных трубках более совершенных конструкций можно будет выделять фракции и в более узких пределах плотности.

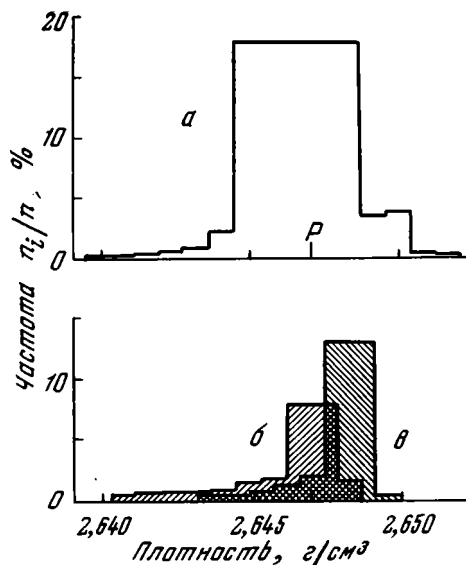


Рис. 70. Гистограммы распределения по плотности зерен окатанного кварцевого песка.

а — исходная фракция, выделенная в интервале $\Delta\rho \sim 0,007 \text{ г/см}^3$; б, в — фракции, выделенные в интервале $\Delta\rho \sim 0,002 \text{ г/см}^3$

ДЕТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ — ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В связи с тем, что за последние годы разработаны методы измерения плотности твердых тел с точностью до третьего — шестого знака после запятой и разделения смесей зернистых тел по плотности до второго — третьего знака после запятой, методы исследования минералов в гравитационном поле по своей значимости стали на уровень наиболее точных методов изучения физических констант минералов. Об этом говорят результаты многих экспериментов, проведенных в различных лабораториях. Разберем несколько примеров.

Результаты многочисленных экспериментов, проведенных в лаборатории минералогии осадочных пород ГИН АН СССР, показывают, что практически в любом мономинеральном образце имеются различные типы зерен, обладающие существенно различной плотностью. На ряде примеров микроскопическими методами вскрыты причины, обуславливающие этот разброс зерен по плотности в пределах $\cong 0,005 \text{ г/см}^3$, и установлена большая перспективность точного исследования минералов и пород в гравитационном поле. Здесь мы остановимся подробнее еще на некоторых работах, в которых детально проанализованы некоторые микроскопически не регистрируемые причины, обуславливающие малые изменения плотности $\leq 0,001 \text{ г/см}^3$. Например, показано, что плотность кристаллических тел является структурно-чувствительной константой и что в ряде случаев исследование изменения плотности образца — наиболее простой метод анализа изменения общей концентрации дефектов структуры.

Результаты исследования изменений плотности кристаллов KCl при их деформации (Vaughan a. oth., 1958) показывают, что они обусловлены образованием дефектов структуры кристалла (вакансий), концентрация которых пропорциональна изменению плотности (рис. 71). Причем отжиг при температуре $\leq 310^\circ \text{C}$ не дал заметных изменений плотности, а отжиг при 350°C целиком возвратил кристалл к исходной плотности в пределах точности измерений (см. также Гербер и Поляков, 1965). Кобайаси (Kobayashi, 1957) исследовал флотационным методом изменения плотности кристаллов NaCl при их отжиге после облучения протонами энергией 350 мэв (рис. 72). Как видно из верхней части рисунка, в результате облучения протонами плотность кристалла уменьшилась на $\sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Отжиг кристалла при температуре $\leq 200^\circ \text{C}$ практически не изменяет плотности, а отжиг при более высоких температурах возвращает кристалл к исходной плотности до облучения. Измеренные оптическими методами концентрации различных типов центров окрашива-

ния кристалла, образованные как в результате появления дефектов в кристалле при облучении (возникновение вакансий при бомбардировке протонами), так и в процессе отжига кристаллов, показаны на нижней части рис. 72. В работе Эстермана, Лейво и Стерна (Esterman a. oth.,

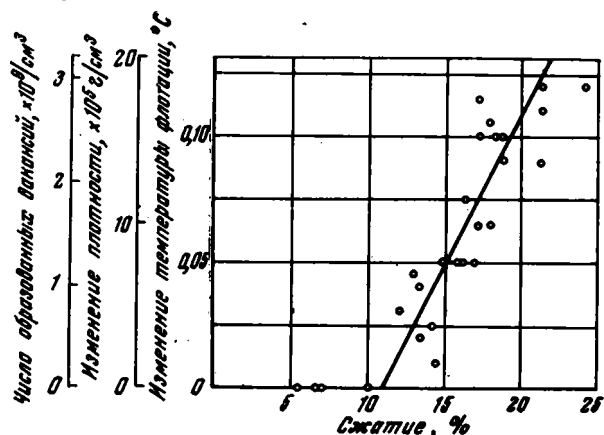


Рис. 71. Зависимость образования вакансий, изменения плотности и изменения температуры флотации от деформации кристалла KCl (Vaughan, Leivo, Smoluchowski, 1958).

1949) приведены результаты исследования изменения плотности (флотационным методом) и соответствующего изменения концентрации центров окрашивания (оптическим путем) в кристаллах KCl под воздействием мягких рентгеновых лучей. После восьми часов облучения наступило насыщение в изменении плотности $\Delta\rho \sim 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Температура флотации определялась до тысячных градуса, а плотность — точнее 10^{-5} г/см^3 . Образец готовился в атмосфере гелия, затем отжигался и под вакуумом дегазировался. Тщательная подготовка рабочей жидкости заканчивалась вакуумной перегонкой. Измерение плотности как облученных, так и необлученных (контрольных) образцов велось без контакта с воздухом. В работах В. А. Франк-Каменецкого (1964), Каменцева и Прияткина (1963) показано, что параметры структур минералов зависят от структурных примесей в них. Например, в природных кварцах соответствующее изменение объема элементарной ячейки может изменить плотность до $\sim 0,002 \text{ г/см}^3$.

Работы Пелсмеркса и

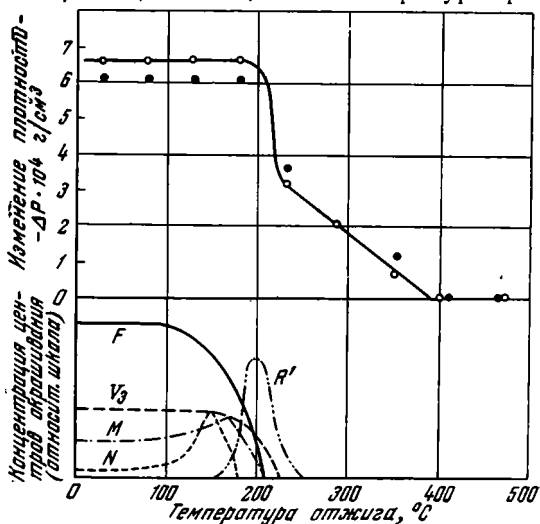


Рис. 72. Зависимость изменения плотности кристаллов NaCl в результате облучения протонами с энергией 350 мэв с общим потоком $8,1 \cdot 10^{15}$ протонов на 1 см^2 (светлые кружки) и $7,1 \cdot 10^{16}$ протонов на 1 см^2 (черные кружки) от температуры последующего отжига. Кривые на нижней части рисунка показывают изменение концентраций различных центров окрашивания в произвольной шкале (Kobayashi, 1957)

Амелинка (1961) и Море (1961) посвящены методам сравнительного измерения с точностью до $\sim 10^{-5}$ г/см³ плотности твердых тел ($\rho \lesssim$ г/см³), подвергшихся действию различных доз облучения быстрыми нейтронами, а также других типов излучения, образующихся в результате ядерных реакций. Эти авторы подчеркивают, что «один из наиболее простых методов оценки концентрации дефектов, вызванных в монокристалле облучением, холодной обработкой, закалкой или легированием, состоит в комбинированном измерении плотности и постоянных решетки» (Пелсмеркс и Амелинка, 1961, стр. 74). См. также работы Кульман-Вилсдорф и Сезаки (Kuhlman-Wilsdorf, Sezaki, 1936a, б), Г. А. Андреева и Б. П. Александрова (1965).

Детальное исследование плотности минералов современными точными методами дает возможность в ряде случаев устанавливать различие плотности аутигенных минералов в осадочных породах и их высокотемпературных аналогов в породах магматогенных или метаморфогенных, проводить сравнительный анализ ассоциаций типов зерен кварца, поступающих из различных областей терригенного питания, оценивать специфику плотности осадочного кварца из различных стратиграфических горизонтов и высокотемпературных кварцев различного генезиса, а также выявлять степень эпигенетического преобразования толщ грауваккового состава и т. д.

УСТАНОВЛЕНИЕ РАЗБРОСА СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛОТНОСТИ ДАННОГО МИНЕРАЛА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

В основных справочниках и монографиях по минералам, как правило, приведены значения плотности (или удельного веса) минерала. Данные, приводимые Трегером (1958), с точки зрения как численных значений, так и характеристики плотности, являются общепринятыми. Он приводит пределы плотности для каждого минерала. Аналогичные сведения имеются и в других руководствах. Часто указывают также и значение плотности для «наиболее чистых разностей». Например, для плотности кварца везде указывают пределы 2,64—2,66 г/см³ и значение 2,65 г/см³ для наиболее чистых разностей.

Современные методы исследования твердых тел в гравитационном поле дают возможность более детально характеризовать плотность данного минерала различного генезиса, что может дать в руки исследователей новые важные критерии оценки каждого минерала. Рассмотрим это на примере кварца (Кац, 1966а). Ранее уже приводились результаты определений гистограмм распределения по плотности зерен ряда природных образцов кварца (рис. 47, 50, 51, 61, 64, 65, 66, 68). Аналогичные результаты получаются и для многих других исследованных в нашей лаборатории образцов кварца различного генезиса из других регионов (см. ниже). Все эксперименты показали, что плотность каждого мономинерального образца кварца следует характеризовать своей гистограммой распределения его зерен по плотности. Не было ни одного образца, где бы все зерна имели одинаковую плотность в пределах погрешности измерения $\lesssim 0,001$ г/см³. Однако легко видеть, что если измерять плотность с погрешностью $\gtrsim 0,01$ г/см³, то почти все природные кварцы не дадут гистограмм распределения, так как зерна каждого образца будут иметь практически одинаковые плотности. Учитывая этот факт, а также то, что в каждом мономинеральном кварце при достаточной точности исследования можно обнаружить различные типы зерен (см. «Определение плотности минералов»), что параметры структур различных кварцев, а следовательно, и их плотности зависят от микроскопически не обнаруживаемых структурных примесей в них (Франк-Каменецкий, 1964), что плотность ряда кристаллов зависит от концентрации дефектов структуры в них, следует считать, что понятие «наиболее чистые разности» при

Статистические характеристики гистограмм распределения по плотности зерен природных кварцев различного генезиса

№ образца	Фракция, мм	Средняя плотность, ρ г/см ³	Мода распределения, M_0 г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K	Описание образца
2нк/50	0,20—0,25	2,643	2,645	0,0072	—2,2	8	Кварцевый песок плиоцена, Апшеронский полуостров
52a ₁	»	2,642	2,643	0,0067	—0,5	0	Кварцевый песок тортона, юго-западная часть Русской платформы (район Львова)
173	»	2,640	2,642	0,0057	—0,8	0	Кварцевый песок нижнего карбона, Пачелмский прогиб
90	»	2,636	2,636	0,0069	—0,3	0	То же, нижний девон
5/56	»	2,641	2,642	0,0035	—0,2	0	Кварцевый песок рифея, Пачелмский прогиб
3/56	»	2,640	2,643	0,0046	—0,9	1	То же
8/56	»	2,643	2,645	0,0045	—1,0	1	»
191a ₁	»	2,642	2,645	0,0064	—1,8	3	Кварцевый песок тортонского яруса, платформенный участок
8a ₁	»	2,643	2,646	0,0063	—1,8	3	То же
8a ₂	»	2,643	2,644	0,0040	—1,0	1	»
51a ₁	»	2,643	2,646	0,0057	—1,6	2	»
51a ₂	»	2,642	2,645	0,0056	—1,1	1	»
165a ₁	»	2,642	2,645	0,0063	—1,2	1	»
61a ₂	»	2,635	2,637	0,0072	—0,5	1	Кварцевый песок тортонского яруса, участок краевого прогиба
61a ₁	0,16—0,20	2,638	2,642	0,0072	—1,4	2	То же
»	0,20—0,25	2,640	2,646	0,0072	—0,9	1	»
»	0,25—0,50	2,639	2,642	0,0084	—1,9	4	»
167a ₂	0,16—0,20	2,641	2,644	0,0059	—0,6	0	Кварцевый песок тортонского яруса, платформенный участок
»	0,20—0,25	2,643	2,646	0,0050	—1,3	2	То же
»	0,25—0,50	2,642	2,646	0,0051	—1,2	1	»
»	0,50—1,0	2,643	2,646	0,0055	—1,6	2	»
331/61	0,20—0,25	2,646	2,646	0,0076	—0,9	2	Аутигенный кварц из тектонических брекчий, п-ов Мангышлак
75/2	0,10—0,16	2,648	2,647	0,0120	0,8	4	Кварц из эклогитов, Барчинские озера, Кокчетавская глыба
15/36	»	2,652	2,647	0,0146	1,1	1	Кварц из эклогитов, озеро Кумдыкуль, Кокчетавская глыба
19/18	»	2,640	2,640	0,0170	2,4	7	Кварц из эклогитов, Барчинские озера, Кокчетавская глыба
17/35	0,10—0,16	2,643	2,642	0,0065	0,4	1	Кварц из кварцевой линзы в эклогитах, озеро Кумдыкуль, Кокчетавская глыба
0277 ^B	0,20—0,25	2,641	2,643	0,0041	—0,3	0	Кварц из эклогитов, Северный Казахстан
»	0,4—1,0	2,643	2,644	0,0028	—1,0	1	То же
0277 ^б	0,20—0,25	2,636	2,636	0,0042	0,3	0	»
0277	»	2,637	2,637	0,0039	0	0	Кварц из жилы в эклогитах, Северный Казахстан

Таблица 40 (окончание)

№ образца	Фракция, мм	Средняя плотность, ρ г/см ³	Мода распределения, M_o г/см ³	Среднее квадратичное отклонение, σ г/см ³	Коэффициент асимметрии А	Коэффициент эксцесса К	Описание образца
291-Л	0,25—1,0	2,642	2,643	0,0037	—0,8	0	Кварц из гнейса, Кокчетавская глыба
12-Л	0,25—0,50	2,645	2,646	0,0034	—1,1	1	Кварц из среднезернистых гранитов, Боровский массив, Северный Казахстан
17	»	2,643	2,644	0,0031	—0,5	0	Кварц из альбитизированных мелкозернистых гранитов, Золотоношский массив, Северный Казахстан
1000	0,20—0,25	2,642	2,643	0,0040	—0,4	0	Кварц из гранита, Приморье
1	0,25—0,50	2,642	2,644	0,0039	—0,3	—1	Кварц из пегматита, Золотоношский массив, Северный Казахстан
46-Л	0,25—1,0	2,647	2,647	0,0013	—1,7	7	Кварц из дымчатого кристалла кварца, Ново-Романовское месторождение, Зерендинский массив, Северный Казахстан
4	0,25—0,50	2,643	2,644	0,0036	0	2	Кварц из кварцевого грейзена, Золотоношский массив, Северный Казахстан
2/1	0,25—0,50	2,629	2,630	0,0073	—0,1	0	Кварц из кварцевой жилы, сложенной шестовым кварцем, Золотоношский массив, Северный Казахстан
2/2	»	2,643	2,647	0,0057	—1,2	1	Кварц из кварцевой жилы, сложенной низкотемпературным пластинчатым кварцем, Золотоношский массив, Северный Казахстан
3	»	2,643	2,643	0,0036	—0,7	0	Кварц из кварцево-флюоритовой жилы, Золотоношский массив, Северный Казахстан
646-Л	»	2,644	2,644	0,0029	—0,6	1	Кварц из кварцево-полевошпатовой жилы в гнейсах, Кокчетавская глыба
31-Л	»	2,637	2,637	0,0054	—0,4	0	Кварц из кварцево-молибденовой жилы, Центральный Казахстан
С-614	0,20—0,25	2,641	2,641	0,0037	0,7	0	Жильный кварц, Приморье
37м/63	0,20—0,25	2,637	2,641	0,0061	—1,2	1	Кварц из альпийских жиллок угленосной толщи Печорского бассейна, месторождение Сырь-Яга
»	0,25—0,4	2,637	2,641	0,0082	—2,5	8	То же
»	0,4—1,0	2,637	2,639	0,0048	—0,9	0	»
»	1,0—1,6	2,636	2,638	0,0064	—2,6	8	»
36м/63	0,2—0,25	2,641	2,645	0,0058	—1,2	1	»
»	0,25—0,4	2,641	2,644	0,0058	—1,2	1	»
»	0,4—1,0	2,640	2,644	0,0070	—1,6	3	»

Примечание. Приводимые численные значения статистических характеристик округлены в соответствии с оценками их основных ошибок и контрольными опытами по воспроизводимости результатов измерений. Все результаты измерений получены методом подсчета числа зерен на единицу длины градиентной трубки.

измерении плотности с погрешностью $\leq 0,001 \text{ г/см}^3$ теряют свою определенность и практически все природные мономинеральные образцы кварца следует характеризовать не средней плотностью, а гистограммой распределения зерен (или гистограммой распределения отдельных блоков крупного кристалла) по плотности.

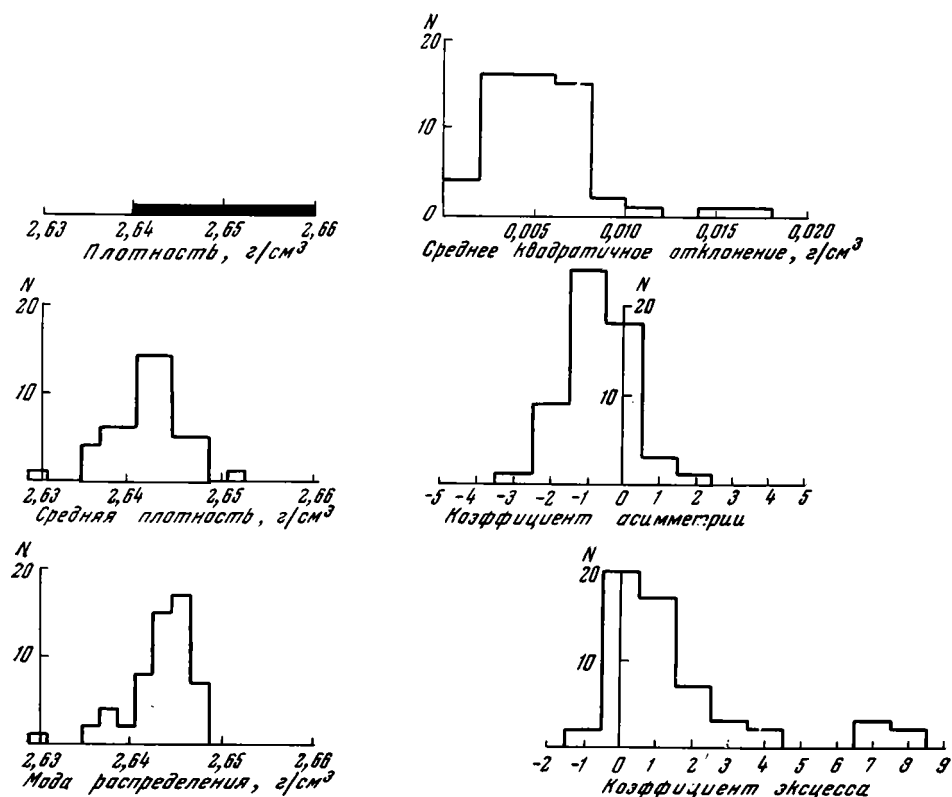


Рис. 73. Статистические характеристики плотности природных кварцев различного генезиса (см. табл. 40, 36). Пределы плотности кварца приведены по литературным данным (Трегер, 1958)

В нашей лаборатории было исследовано 56 образцов кварца различного генезиса (табл. 40; см. также табл. 36). Для каждого образца измерялось распределение зерен по плотности методом подсчета числа зерен на единицу длины трубки и рассчитывались соответствующие статистические характеристики плотности. Из этих экспериментов был установлен разброс каждой статистической характеристики плотности указанных природных кварцев (рис. 73). Для сравнения на рис. 73 приведены также пределы для плотности кварца различного происхождения, указываемые в минералогической литературе. По литературным данным (Трегер, 1958), пределы плотности практически любого минерала в природе больше, чем у кварца. Поэтому из результатов наших исследований однозначно следует, что плотность любого природного минерала можно характеризовать не только пределами изменения среднего значения, как это делалось до сих пор, а пятью независимыми параметрами, которые характеризуют плотность минерала с разных точек зрения. Например, согласно нашим измерениям (см. рис. 73), плотность природного кварца различного происхождения характеризуется следующим образом. Чаще всего встречаются кварцы со средней плотностью 2,641—2,645 г/см^3 , значением моды 2,641—2,648 г/см^3 , средним квадратичным

отклонением $0,002-0,008 \text{ г/см}^3$, с коэффициентом асимметрии от $-2,5$ до $+0,5$, коэффициентом эксцесса от $-0,5$ до $+2,5$. Значительно реже встречаются кварцы с меньшей (до $\sim 2,635 \text{ г/см}^3$) или большей (до $\sim 2,648 \text{ г/см}^3$) средней плотностью, меньшим (до $\sim 2,635 \text{ г/см}^3$) или большим (до $\sim 2,648 \text{ г/см}^3$) значением моды, меньшим¹ (до $\sim 0,001 \text{ г/см}^3$) или большим (до $\sim 0,018 \text{ г/см}^3$) значением среднего квадратичного отклонения, меньшим (до $-3,5$) или большим (до $+2,5$) коэффициентом асимметрии, меньшим² (до $-0,9$) или большим (до $+8$) коэффициентом эксцесса. В природе можно встретить образцы кварца соответственно с еще меньшими или еще большими значениями указанных статистических характеристик плотности, но вероятность такого события очень мала.

Бросается в глаза, что число образцов с отрицательным коэффициентом асимметрии значительно больше, чем с положительным, а число образцов с положительным коэффициентом эксцесса значительно больше, чем с отрицательным. Эти закономерности свидетельствуют о том, что газовые и жидкостные включения, включения более легких минералов, а также дефекты структур, микротрещины влияют на плотность кварцев больше, чем включения более тяжелых минералов или рассеянных в них более тяжелых элементов, что природные процессы, обуславливающие соответствующее распределение по плотности зерен данного мономинерального кварца, не сводятся лишь к случайным процессам, например захвата более легкого или более тяжелого включения: на это накладываются закономерности роста кварца, условия его генезиса.

Из изложенного выше следует, что совокупность кривых на рис. 73 свидетельствует о плотности кварца различного происхождения значительно больше, чем лишь пределы плотности. Со временем, по-видимому, точные методы исследования минералов в гравитационном поле будут применять во многих лабораториях, для разных минералов будет накапливаться соответствующий экспериментальный материал, и появление в литературе более детальных характеристик плотности многих минералов различного происхождения даст в руки минералогов и геологов дополнительно важные критерии.

В заключение отметим, что приводимый на рис. 73 разброс статистических характеристик плотности кварца является первой попыткой установить эти закономерности для наиболее распространенного минерала в земной коре. Погрешности этих цифр оценены выше (см. «Контрольные опыты»). Для коэффициента асимметрии и особенно коэффициента эксцесса они сравнительно велики.

Эти параметры можно измерить и более точно, если пользоваться не методом подсчета числа зерен на единицу длины трубки (~ 60 зерен), а методом разделения образца ($\cong 20\,000$ зерен) на фракции по шкале плотности и последующего взвешивания на аналитических весах каждой выделенной фракции.

ВАРИАЦИИ ПЛОТНОСТИ ОБЛОМОЧНЫХ ЗЕРЕН КВАРЦА ИЗ ПЕСЧАНЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

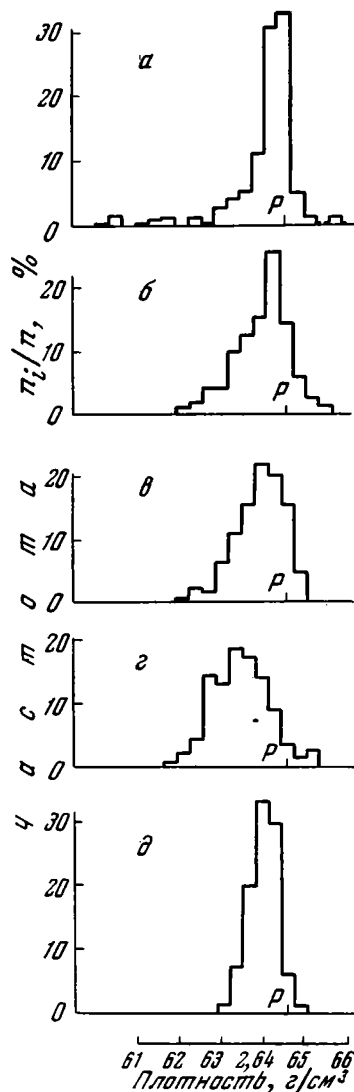
Изучение обломочного кварца, слагающего существенно кварцевые терригенные породы, проводили многие исследователи — петрографы и минералоги — с целью выяснения коррелятивных особенностей кварцевых зерен в песчаниках и познания материнских источников, давших на-

¹ На графике значение среднего квадратичного отклонения начинается от нуля только за счет усреднения по интервалам $0,002 \text{ г/см}^3$. В действительности значений среднего квадратичного отклонения менее $0,001 \text{ г/см}^3$ не наблюдалось.

² На графике значение коэффициента эксцесса начинается от $-1,5$ только за счет усреднения по интервалам 1. В действительности значений коэффициентов эксцесса менее $-0,9$ не наблюдалось.

Рис. 74. Гистограммы распределения по плотности зерен кварца из песков и песчаников разных стратиграфических горизонтов (фракции 0,2 — 0,25 мм).

а — обр. 2нк/50, кварцевый песок Апшеронского полуострова (плиоцен); б — обр. 52 а₁, кварцевый песок района Львова (тортонский ярус); в — обр. 173, кварцевый песчаник из угленосной свиты нижнего карбона (Пачелмский прогиб, скв. Р-1); г — обр. 90, кварцевый песчаник из живетского яруса нижнего девона (Пачелмский прогиб, скв. Р-1); д — обр. 5/56, кварцевый песчаник из Сердобского комплекса (Пачелмский прогиб, скв. Р-1)



чало кварцевым накоплениям. Предлагались некоторые классификационные схемы, в основу которых были положены морфологические особенности зерен этого минерала. Одновременно были разработаны и соответствующие методы, позволяющие производить количественные оценки в соотношении типов кварца различной генетической или минералогической природы. Один из главных недостатков этих схем и методов — субъективизм в изучении обломочного кварца. Для устранения этого недостатка сделана попытка разработать метод объективного количественного исследования ассоциации обломочных кварцев. Он основан на точном массовом измерении плотности зерен кварца в гравитационной градиентовой трубке (Кац, Шутов, 1963)¹. Мы исследовали гистограммы распределения по плотности зерен кварца из пород различных горизонтов (пять образцов) и кварца из пород одного стратиграфического горизонта платформы и краевого прогиба (десять образцов). Для ряда образцов делением их на фракции в узких пределах по шкале плотности $\leq 0,01$ г/см³ и последующим микроскопическим анализом зерен каждой фракции оказалось возможным установить не только ассоциацию разных типов зерен, но в совокупности с гистограммами также и количественное соотношение между ними.

Распределение зерен кварца из пород различных горизонтов. Изучались кварцевые породы из следующих стратиграфических горизонтов: плиоцена Апшеронского полуострова (обр. 2 нк/50), тортона юго-западной части Русской платформы (район Львова, обр. 52 а₁), нижнего карбона Пачелмского прогиба (обр. 173), нижнего девона Пачелмского прогиба (обр. 90) и рифея того же района (обр. 5/56). Из распределений по плотности зерен кварца из указанных образцов (рис. 74) и статистических характеристик плотности каждого из этих распределений (табл. 40) следует, что различные зерна каждого данно-

¹ В численные значения плотностей, приводимых в указанной работе, следует ввести постоянную поправку + 0,007 г/см³. Эта систематическая ошибка вскрылась при более точной калибровке репера (2,647 г/см³, а не 2,640 г/см³).

го образца «мономинерального» кварца имеют неодинаковую плотность и что ассоциации обломочного кварца разных образцов имеют свои характерные особенности в распределении зерен по плотности. Со стороны более «тяжелых» зерен гистограммы распределения для кварца всех образцов начинаются примерно в одном и том же месте — вблизи положения репера из оптического кварца $2,647 \text{ г/см}^3$. Различия в кривых распределения обусловлены в основном более «легкими» зернами кварца.

Из табл. 40 следует, что у образцов 52а₁, 173, 90 и 5/56 коэффициенты асимметрии и эксцесса менее их удвоенных основных ошибок. Поэтому можно считать, что зерна этих кварцев имеют нормальное распределение по плотности. От них резко отличается образец 2нк/50, для которого коэффициенты асимметрии и эксцесса более их удвоенных основных ошибок, т. е. имеют существенное значение: зерна этого образца распределены не по нормальному закону. В остальном образец 2 нк/50 от других изученных образцов по плотности не отличается.

Сравним доверительные границы для средних значений плотности исследованных образцов. Из табл. 40 следует, что для всех указанных образцов $1,96 \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \leq 0,002 \text{ г/см}^3$. Следовательно, для обр. 90 доверитель-

ные границы находятся в пределах $2,634\text{—}2,638 \text{ г/см}^3$. Легко видеть, что нижний предел доверительных границ для всех остальных образцов выше, т. е. с вероятностью 95% малое значение средней плотности образца 90 по сравнению с другими образцами является существенным, а не случайным событием. Именно малая средняя плотность является наиболее характерным отличием образца 90.

Сравним дисперсии для исследованных образцов. Дисперсионное отношение для образцов 173 и 5/56 равно

$$F = \frac{0,0057^2}{0,0035^2} = 2,64.$$

Судя по таблице значений F , только за счет случайных причин при числах степеней свободы $\nu_1 = 59$ и $\nu_2 = 59$ с вероятностью 95% дисперсионное отношение может достигать лишь величины 1,56. Следовательно, дисперсии образцов 173 и 5/56 существенно различны. Так как у остальных образцов (2 нк/50, 52а₁ и 90) дисперсии больше, чем у образца 173, наиболее характерной особенностью образца 5/56 является его малая дисперсия, и именно этим он отличается от остальных образцов.

Таким образом, мы установили, что по плотности каждый из трех образцов, 2нк/50, 90 и 5/56, существенно отличается от остальных четырех. Аналогично легко показать, что два образца 52а₁ и 173 по своим статистическим характеристикам плотности не различимы между собой.

Изучение кварцевых зерен под микроскопом в иммерсии позволяет установить, что различная плотность зерен данного образца обусловлена главным образом тончайшими включениями, которые определяют степень прозрачности кварцевых зерен. Кроме того, фиксируются зерна с регенерационными оболочками кварца, со сростками ортоклаза и крупными включениями тяжелых минералов — циркона и турмалина (табл. 41). Их количественное соотношение, в первую очередь зерен различной степени прозрачности, определяет характер статистического распределения зерен кварца по плотности.

Для образца кварцевого песка 2нк/50 (продуктивная толща Апшеронского полуострова) были выделены на градиентной трубке зерна из различных интервалов плотности (исходная навеска $\sim 400 \text{ мг}$). Выделенные фракции изучались в иммерсии. Микрофотографии зерен разных фракций приведены на табл. V. Наиболее легким оказался кварц, изобилующий углистыми включениями, из-за которых отдельные зерна мине-

рала становятся почти непрозрачными; в качестве единичных зерен присутствуют обломки кремнистых пород и сростки кварца с ортоклазом. В следующей по плотности фракции наряду с непрозрачным кварцем присутствуют и полупрозрачные зерна с многочисленными включениями жидкой и газообразной фаз. Фракция III сложена наиболее прозрачным кварцем с редкими точечными включениями углистой органики, а также пузырьков жидкости и газа. И, наконец, фракция IV, составляющая в количественном отношении ничтожную часть от общего образца, содержит кварц с точечными включениями, а также свежие зерна основного плагиоклаза (основного андезина). Такое своеобразное сочетание кварца и основного плагиоклаза объясняется присутствием среди плиоценовых отложений Апшерона ничтожной примеси пирокластического материала, которую трудно установить при обычных минералого-петрографических исследованиях (Шутов, 1952).

Распределение зерен кварца из пород одного стратиграфического горизонта. Изучались кварцевые пески тортонского яруса, образцы которых были отобраны по площади юго-западной окраины Русской платформы и примыкающего к ней участка Предкарпатского прогиба (рис. 75, 76). Статистические характеристики плотности образцов приведены в табл. 40. По карте и графикам видно, что этот горизонт, сложенный кварцевыми песками, представлен двумя типами ассоциаций обломочного кварца. Первый тип ассоциации, харак-



Рис. 75. Обзорная карта распределения образцов кварцевого песка из тортонского яруса.

1 — пункты взятия образцов (обр. 61a1, 61a2, из участков краевого прогиба у г. Косова, остальные с Русской платформы); 2 — направления поступления терригенного материала на платформу и в прогиб

Таблица 41

Результаты микроскопического анализа разных типов зерен кварца из песков и песчаников разных стратиграфических горизонтов, %
(фракция 0,2—0,25 мм)

Кварц	Образец				
	2 нк/50	52a1	173	90	5/56
Прозрачный без включений	47	55	37	49	3
Полупрозрачный с мелкими включениями	42	38	61	44	—
Непрозрачный с обильными включениями	5	5	2	7	4
В сростках с ортоклазом	2	—	—	—	—
С крупными включениями тяжелых минералов (циркона, турмалина) . .	Ед. зерна	2	—	—	Ед. зерна
Обломки кварцитовых агрегатов . .	3	—	—	—	—
Регенерированный с тонкими каемками	—	—	—	—	93

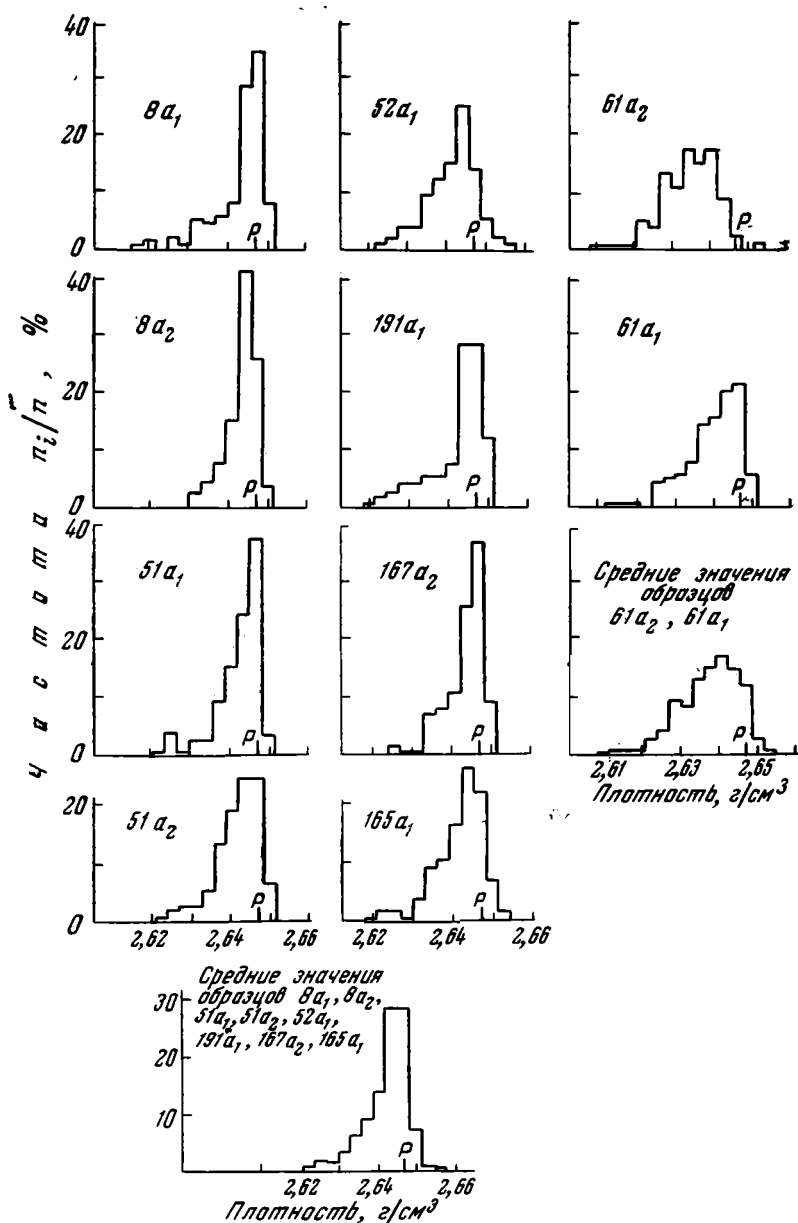


Рис. 76. Гистограммы распределения зерен кварца (фракции 0,2 — 0,25 мм) из песков тортонского яруса: образцы 191a₁, 8a₁, 8a₂, 51a₁, 51a₂, 52a₁, 167a₂, 165a₁ взяты из платформенного участка, а образцы 61a₂, 61a₁ — из участка краевого прогиба

теризующийся более «сортированным» набором обломочного кварца, соответствует платформенному участку. Образцы этого типа отличаются повышенным значением средней плотности — 2,643 г/см³ и пониженным значением среднего квадратичного отклонения — 0,0057 г/см³ (средние значения для образцов 191a, 8a₁, 8a₂, 51a₁, 51a₂, 52a₁, 167a₂, 165a₁, фракции 0,2—0,25 мм; см. табл. 40). Второй тип ассоциации кварцевых зерен, обладающий несколько более «растянутыми» гистограммами, характерен для участка Предкарпатского краевого прогиба (обр. 61a₂,

61a₁). Из табл. 40 следует что для этих двух образцов средние значения $\rho = 2,638 \text{ г/см}^3$ и $\sigma = 0,0072 \text{ г/см}^3$. Доверительные границы для средней плотности ассоциации зерен кварца из отложений платформенного типа будут 2,641—2,645 г/см³, а для ассоциации из отложений передового прогиба 2,636—2,640 г/см³, т. е. с вероятностью 95% эти две ассоциации зерен кварца с точки зрения их средней плотности существенно различны. Дисперсионное отношение для них $F = 0,0072^2/0,0057^2 = 1,60$. Согласно таблицам значений F , с точки зрения дисперсий плотности, эти две ассоциации зерен кварца также отличаются с вероятностью 95%. Остальные статистические характеристики мы не анализируем, так как они менее показательны.

Характерные различия обнаруживаются и при иммерсионном изучении зерен кварца (табл. 42). Образцы «платформенного» кварца характеризуются преобладанием зерен прозрачного кварца; для кварца из

Таблица 42

Результаты микроскопического анализа разных типов зерен кварца из песков тортонского яруса, %
(фракция 0,2—0,25 мм)

Кварц	Образец									
	191a ₁	8a ₁	8a ₂	51a ₁	51a ₂	52a ₁	167a ₂	165a ₁	61a ₂	61a ₁
Прозрачный без включений . . .	48	61	63	64	68	55	54	64	30	33
Полупрозрачный с мелкими включениями	48	37	36	34	29	38	45	33	56	56
Непрозрачный с обильными крупными включениями	4	1	<1	2	3	5	1	3	7	3
В сростках с ортоклазом	—	1	<1	—	—	—	—	—	7	8
С крупными включениями тяжелых минералов (циркона, турмалина и др.)	—	Ед. зерна	—	—	—	2	—	—	—	—
Обломки кварцитовых агрегатов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

участка краевого прогиба более характерно присутствие полупрозрачных зерен, а также наличие сростков кварца с ортоклазом.

Для более детального исследования ассоциаций кварца (платформенный участок и участок краевого прогиба района) два образца (52a₁ и 61a₁) были разделены на градиентной трубке на фракции по шкале плотности. Из изучения зерен разных фракций обоих образцов (табл. III, IV) и гистограмм (рис. 64, 65) следуют два важных вывода: 1) образцы из платформы и краевого прогиба отличаются друг от друга присутствием различных фракций по шкале плотности, в частности песок из краевого прогиба характеризуется более широким набором фракций; 2) минералогический состав общих фракций, присутствующих в обоих образцах в заданном интервале плотности, тождествен, и разница между образцами в этой части спектра плотности состоит не в качественном отличии минеральных типов кварца, а в их количественном соотношении.

Наличие этих двух типов ассоциаций обломочных зерен кварца установлено также и на гистограммах распределения по плотности зерен разных гранулометрических фракций в платформенном образце (обр. 167a₂) и в образце из участка краевого прогиба (обр. 61a₁). Таким образом, независимо от крупности зерен отчетливо фиксируются две качественно различные ассоциации обломочного кварца. Пространственное размещение этих ассоциаций обломочного кварца (рис. 75) не оставляет сомнений в том, что первый, более «тяжелый», тип кварца характеризует пески платформенной зоны; второй, более «легкий», тяготеет к краевому прогибу и, очевидно, обязан поступлению обломочного материала со стороны Карпат.

Из приведенных результатов измерений следует, что гистограммы распределения по плотности зерен кварца могут быть использованы в качестве объективных характеристик разных типов обломочного кварца, слагающего ту или иную породу существенно кварцевого состава. Нам кажется, что попытка использовать эту характеристику в качестве корреляционного признака кварцевого песка или песчаника должна быть признана удачной. Ряд образцов кварцевых песков и песчаников различного возраста имеет характерные гистограммы распределения зерен по плотности и соответствующие статистические характеристики плотности. Приведенный пример исследования статистических характеристик плотности кварца по площади одного стратиграфического горизонта, сложенного обломочным материалом различных источников сноса (прогиб и платформа), показывает перспективность использования данного метода при палеогеографических построениях по терригенным компонентам.

ВАРИАЦИИ ПЛОТНОСТИ КВАРЦА ИЗ МАГМАТОГЕННЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Для изучения изменений плотности в зависимости от условий образования был исследован кварц из пород различного генезиса: эклогитов, гнейсов, гранитов, пегматитов, грейзенов и кварцевых жил (М. Я. Кац, Ф. А. Летников, А. В. Красильникова, неопубликованные результаты совместных исследований; Кац и Муравьев, 1966; М. Я. Кац и А. Г. Косовская, неопубликованные результаты совместных исследований). Результаты измерений приведены в табл. 40. Гистограммы распределения зерен по плотности для ряда образцов показаны на рисунках 61, 62, 77. До сих пор был выполнен лишь первый этап указанных исследований — определены гистограммы распределений на малом числе зерен (~ 60) и рассчитаны их статистические характеристики. Это дает возможность оценить различие плотности указанных кварцев лишь с количественной стороны.

Приведенные результаты измерений показывают, что статистические характеристики плотности кварцев из пород различного генезиса часто существенно различаются. Для кварцев из эклогитов (см. табл. 40, образцы 75/2, 15/36, 19/18, 17/35, 0277^a, 0277^b и 0277) характерны большой разброс значений средней плотности (2,636—2,652 г/см³), моды (2,636—2,647 г/см³) и среднего квадратичного отклонения (0,0028—0,0170 г/см³), а также, как правило, положительные коэффициенты асимметрии и эксцесса. Это, вероятно, указывает на сложность и длительность формирования породы, начиная от стадий прогрессивного метаморфизма, характеризующегося высокими значениями температуры и давления, до регрессивного, идущего при меньших давлениях и температурах. Для кварцев из гнейсов и гранитов (см. табл. 40, образцы 291-Л, 12-Л, 17,1000) характерны меньший разброс значений средней плотности (2,642—2,645 г/см³), моды (2,643—2,646 г/см³) и среднего квадратичного отклоне-

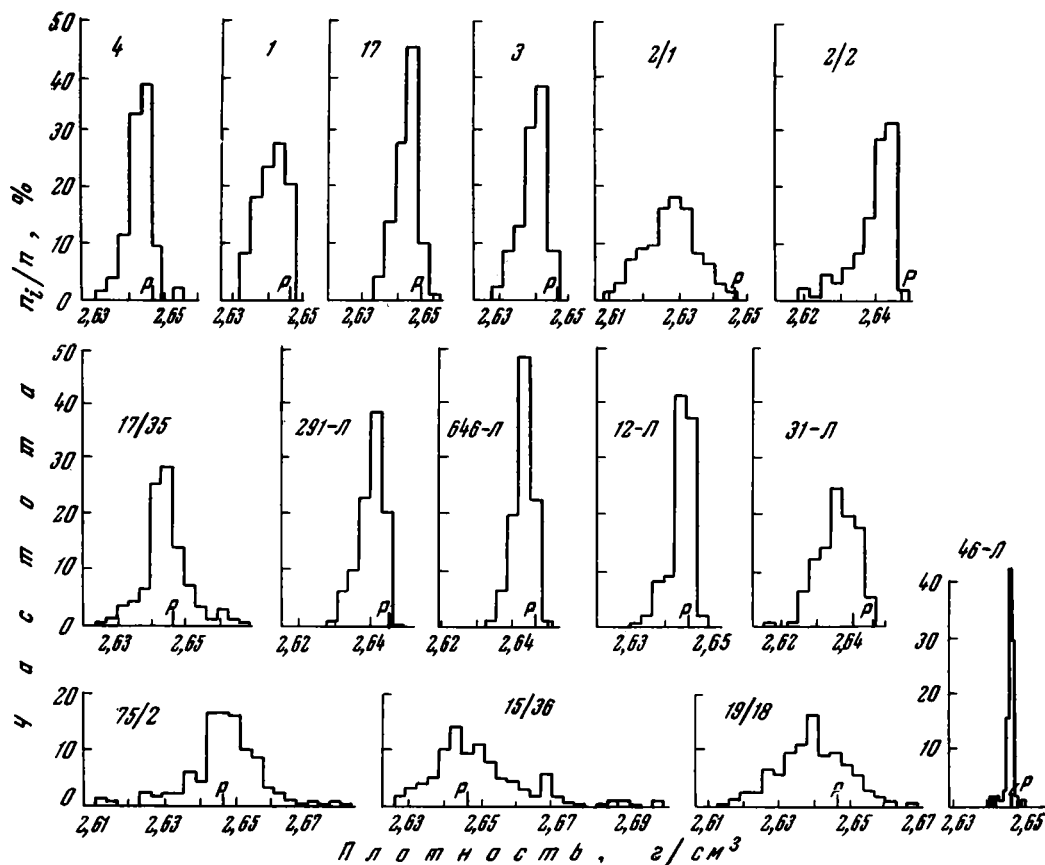


Рис. 77. Гистограммы распределения по плотности зерен кварца из магматогенных пород различного генезиса (см. табл. 40. Репер 2,647 г/см³).

Образцы из Золотоношского массива: обр. 4 — кварц из кварцевого грейзена; обр. 1 — кварц из пегматита; обр. 17 — кварц из альбитизированных мелкозернистых гранитов; обр. 3 — кварц из кварцево-флюоритовой жилы; обр. 2/1 — жильный кварц (шестоватый); обр. 2/2 — жильный кварц (низкотемпературный, пластинчатый); обр. 17/35 — кварц из кварцевой жилы в эклогитах; обр. 291-Л — кварц из гнейса (Р), Кокчетавская глыба; обр. 646-Л — кварц из кварцево-полевошпатовой жилы в гнейсах, Кокчетавская глыба; обр. 12-Л — кварц из срединных гранитов, Боровский массив; обр. 31-Л — кварц из кварцево-молибденитовой жилы, Центральный Казахстан, месторождение Джанет; обр. 46-Л — дымчатый кристалл кварца, Зерендинский массив, Ново-Романовское месторождение; обр. 75/2 — кварц из эклогитов, Кокчетавская глыба; обр. 15/36 — кварц из эклогитов, озеро Кумдыкуль; обр. 19/18 — кварц из эклогитов, Кокчетавская глыба

ния (0,0031—0,0040 г/см³), а также сравнительно малые коэффициенты асимметрии и эксцесса. Кварцы из всех исследованных гранитов характеризуются удивительно идентичными гистограммами распределения их зерен по плотности, близкими к нормальным гистограммам распределения независимо от их генетической разнотипности, а также различной металлогенической специализации. Кварцы из двух образцов пегматита (см. табл. 40, обр. 1 и 46-Л) имеют близкие значения средней плотности (2,642—2,647 г/см³) и моды (2,644—2,647 г/см³). Однако плотности этих кварцев существенно различны, что видно из небольшого различия коэффициента асимметрии (0,3 и —1,7) и особенно из большого различия среднего квадратичного отклонения (0,0039 и 0,0013 г/см³) и коэффициента эксцесса (—1 и 7). Указанное различие очень заметно также при сравнении их гистограмм (см. рис. 77). Это связано с различными условиями образования пегматитов. Обр. 1 отобран из шпирового пегматита,

который сформировался в экзоконтакте гранитов фазы дополнительных интрузий Золотоношского массива и, возможно, имеет метасоматическое происхождение. Обр. 46-Л взят из мощного, хорошо дифференцированного тела в пределах Ново-Романовского пегматитового поля. Кварц из кварцевого грейзена (обр. 4), отобранный в зальбанде кварцевой жилы Золотоношского массива, имеет статистические характеристики гистограммы распределения зерен по плотности, близкие к таковым для кварца из гранитов (обр. 646-Л), по которым образовался грейзен, и кварца из жилы (обр. 3), в зальбанде которой он залегает. Для кварцев, отобранных из жил (табл. 40, №№ 38—50), среднее значение плотности лежит в пределах 2,629—2,644 г/см³, а мода — в пределах 2,630—2,645 г/см³. Они в среднем ниже, чем соответствующие цифры для эклогитов. Разброс средних квадратичных отклонений для этих кварцев (0,0029—0,0082 г/см³) также меньше, чем для эклогитов. Коэффициенты асимметрии отрицательные и, как правило, небольшие (до —2,6), а коэффициенты эксцесса положительные и также небольшие (исключение составляет лишь образец 37м/63).

К настоящему времени накоплено еще слишком мало фактического материала, который к тому же характеризует плотность кварца из пород различного генезиса лишь количественно. Поэтому дать детальный анализ всех результатов измерений пока затруднительно. Но из этих материалов следует, что гистограммы распределения по плотности зерен кварца из пород различного генезиса часто значительно отличаются друг от друга, а внутри генетических групп намечаются существенные различия, указывающие на изменение условий минералообразования. Гистограммы распределения по плотности зерен образцов кварца в пределах близких генетических групп с различной рудной специализацией характеризуются большой идентичностью. Наблюдаемые вариации плотности кварца из пород различного генезиса, по-видимому, нельзя объяснить рассеянными в кварце рудными элементами. Как уже указывалось во введении, захват непосредственно в структуру кварца ряда элементов и дефекты структуры могут изменять плотность кварца лишь на единицы в третьем знаке после запятой. Для кварца из пород различного генезиса вариации средних плотностей $\sim 0,01$ — $0,02$ г/см³, а разброс по плотности зерен каждого образца чаще всего $\sim 0,03$ — $0,04$ г/см³, но изредка бывает больше или меньше (см. табл. 40; рис. 77). Если же зерна кварцевых песков отличаются по плотности на $\geq 0,01$ г/см³, то устанавливается микроскопическое различие этих групп зерен между собой, причем чаще всего по характеру и концентрации микровключений (см. табл. I, IV, V).

В заключение отметим, что в нашей лаборатории запланирован второй этап этих исследований: деление каждого образца на фракции $\sim 0,005$ г/см³, определение статистических характеристик плотности на $\geq 20\,000$ зернах, микроскопический, химический, структурный и другие анализы каждой выделенной фракции. Это даст возможность выявить в каждом образце ассоциации разных типов зерен кварца, т. е. их существенные качественные отличия. Можно надеяться, что удастся также более детально объяснить все наблюдаемые вариации плотности кварцев из пород различного генезиса и что изучение этих вариаций окажется полезным для анализа условий минералообразования при формировании горных пород и руд.

ВАРИАЦИИ ПЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ И ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНАЛОГОВ

Для исследования был выбран такой ряд распространенных породообразующих минералов (кварц, ортоклаз, кислый плагиоклаз и мусковит), в котором каждый минерал, образовавшийся в низкотемператур-

ных условиях, имел бы аналоги, сформированные при существенно более высоких температурах и давлениях (Кац и Муравьев, 1966). Аутигенный кварц, мусковит и ортоклаз (соответственно образцы 331/61, 337/61 и 330/61) были выделены из брекчированных карбонатных пород триаса Мангышлака, в которых отмечается интенсивное аутигенное минералообразование. Формирование каждого из этих минералов связано с перекристаллизацией известняков и происходило за счет трансформации вещества обломочных компонентов исходных пород (Муравьев, 1964). Кроме того, были исследованы аналогичные минералы, максимально близкие по составу к указанным аутигенным, но сформированные в иных условиях. Это гранитный и жильный кварц (соответственно образцы 1000 и С-614), ортоклаз из гранитов (обр. 1000 и 489) и скарновый мусковит¹. На гравитационной градиентной трубке для каждого образца были определены распределения зерен по плотности; для ряда из них рассчитаны соответствующие статистические характеристики плотности. Результаты приведены на рисунках 47, 61, 62, 63, 67 и 68 и в таблицах 40 и 43. Кроме того, каждый из образцов (331/61, 1000 и 330/61) делили по плотности на фракции в пределах $\approx 0,01 \text{ г/см}^3$. Все выделенные фракции подвергались микроскопическому анализу (см. табл. I, II, VI).

Таблица 43

Статистические характеристики распределения по плотности зерен ряда минералов фракции 0,2—0,25 мм

Минерал	Среднее значение плотности, $\rho \text{ г/см}^3$	Мода распределения, $M_o \text{ г/см}^3$	Среднее квадратичное отклонение, $\sigma \text{ г/см}^3$	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
Ортоклаз аутигенный (обр. 330/61)	2,557	2,556	0,0080	0,6	0
Мусковит аутигенный (обр. 337/61)	2,817	2,825	0,0055	—0,6	—1
Мусковит скарновый	2,851	2,853	0,0040	—0,6	—1

Исследованные аутигенные минералы — кварц, альбит № 4—6, алюминиевый мусковит и ортоклаз — составляют 98—99% нерастворимого остатка в тектонических брекчиях. Образцы 1000 и 489 являются раздробленными гранитами. Во всех образцах исследовалась размерная фракция 0,2—0,25 мм (исследованные зерна скарнового мусковита имели несколько больший размер).

Проследим минеральный состав зерен (и включений в них) фракций, выделенных из исследованных образцов. В первой фракции образца 330/61 (см. табл. II) концентрируются сравнительно чистые зерна ортоклаза с минимальным количеством включений. С увеличением плотности во фракциях II и III роль включений возрастает. Подавляющая часть включений во фракциях I—III представлена альбитом, т. е. минералом, обладающим несколько большей плотностью. IV и V фракции представлены уже вростками агрегатов альбита в кристаллах ортоклаза, а в V, наиболее тяжелой, фракции появляются также зерна с включениями пирита.

Судя по оптическим данным, обр. 331/61 содержит 22% ортоклаза, 10% альбита, 60% кварца и 8% агрегатных зерен. На гистограмме (рис. 78) отчетливо видны три пика, соответствующие последовательно ортоклазу, альбиту и кварцу (см. табл. VI). Сравнительно чистые зерна ортоклаза оказались во II фракции. Фракции III и IV содержат в основном альбит. В более легкой III фракции сосредоточены почти непрозрачные зерна альбита, изобилующие углистыми включениями; в более

¹ Образцы пород из Приморья любезно предоставлены М. Г. Руб.

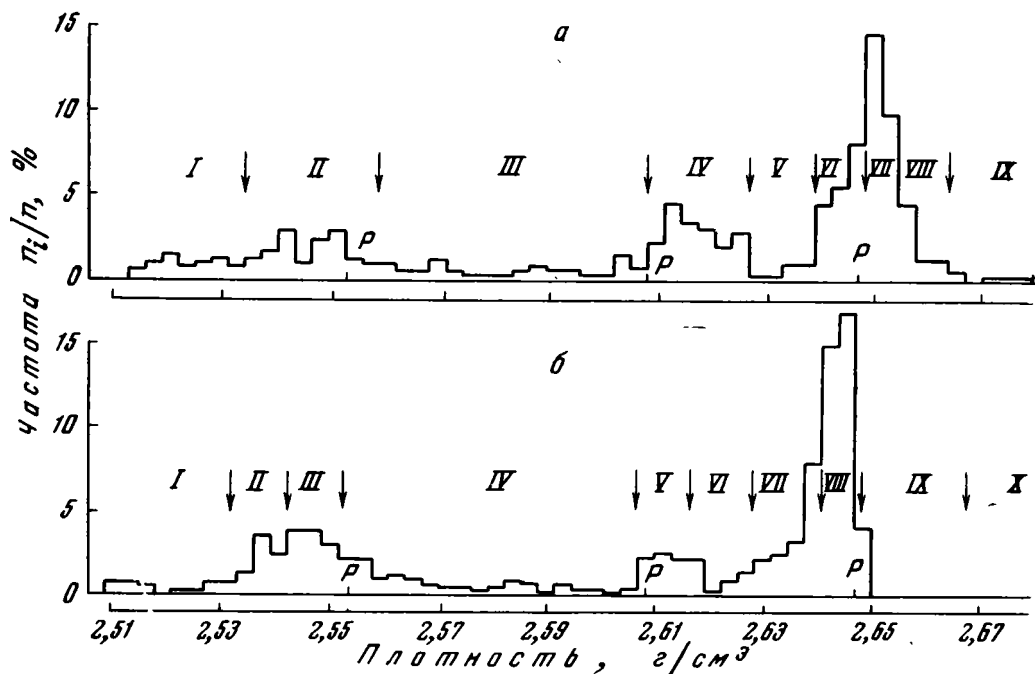


Рис. 78. Гистограммы распределения по плотности зерен (фракция 0,2 — 0,25 мм) ассоциации аутигенных минералов (а — обр. 331/61) и соответствующих минералов из гранита (б — обр. 1000)

тяжелой (IV) фракции объединены чистые зерна альбита, сростки альбита с кварцем и кварцевые зерна с включениями углистого вещества. Область кварцевого пика обр. 331/61 разделена на четыре фракции — V — VIII, в которых отчетливо прослеживается изменение типа и количества включений. При переходе от легкой (V) к тяжелой (VIII) фракции включения меняются от углистых и альбита до турмалина, рутила и пирита. Наиболее чистые зерна кварца в обр. 331/61 фиксируются в VII фракции. В последней, IX, фракции сосредоточены пирит и редкие зерна кварца с большими включениями пирита (эта фракция — осадок в градиентной трубке, так как более тяжелые жидкости в этих экспериментах не использовались).

По оптическим данным, ассоциация минералов, составляющих нерастворимый остаток тектонических брекчий, близка к минеральной ассоциации гранитов. Из гистограммы распределения зерен гранита (обр. 1000) по плотности (рис. 78), микрофотографий выделенных фракций (см. табл. I) следует, что не только ассоциация минералов, но и характеристика кривых распределения зерен минералов по плотности в интервале 2,51—2,68 г/см³ как низко- (обр. 331), так и высокотемпературного (обр. 1000) генезиса очень близки. В обоих случаях отмечаются пики, соответствующие ортоклазу, плагиоклазу и кварцу, но в граните, во-первых, присутствует не альбит, как в обр. 331, а олигоклаз и, во-вторых, включения в полевых шпатах и кварце другого типа. Полевые шпаты в граните в значительной мере пелитизированы, а также содержат пузырьковые и минеральные включения, что обуславливает их сильную растянутость по шкале плотности. Так, ортоклаз попадает в первые пять фракций в интервал плотности 2,51—2,62 г/см³. Наиболее чистые зерна ортоклаза сосредоточены в V фракции. Олигоклаз растянут в интервале плотности 2,543—2,640 г/см³. Наиболее чистые зерна

олигоклаза — в VI фракции. Значения плотностей кварца из гранита (обр. 1000), как и других минералов, также сильно растянуты — 2,62 до 2,67 г/см³ (фракции VI—IX). Наиболее чистые зерна кварца присутствуют в VIII и IX фракциях. Зерна самой тяжелой фракции в использованных тяжелых жидкостях не находились во взвешенном состоянии, а выпадали на дно градиентной трубки.

Гистограмма распределения по плотности зерен жильного кварца (обр. С-614) близка по конфигурации к кварцевому пику гистограммы обр. 1000 (рис. 78). Распределение зерен кварца в разных интервалах плотности обр. С-614 обусловлено теми же причинами, что и для обр. 1000, и связано с наличием пузырьков и минеральных включений в кварцевых зернах, с той лишь разницей, что среди тяжелых минеральных включений в жильном кварце на первое место выступает не циркон, как в обр. 1000, а турмалин и рутил.

Таблица 44

Сопоставление плотностей низко- и высокотемпературных минералов

Минерал	Интервалы плотности наиболее чистых разностей минералов в исследованных образцах, $\Delta\rho$ г/см ³		Литературные данные по плотности наиболее чистых разностей высокотемпературных минералов, ρ г/см ³
	низко-температурные	высоко-температурные	
Кварц	2,645—2,655 (обр. 331/61)	2,64—2,66 (обр. 1000) 2,65—2,66 (обр. С-614)	2,65 (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953) 2,65 (Трегер, 1958)
Альбит № 4—6 *	2,61—2,63 (обр. 331/61)	2,62—2,64 (обр. 489)	2,616 * (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953) 2,627 (Трегер, 1958)
Олигоклаз № 18—20	—	2,62—2,63 (обр. 1000)	2,65 (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953) 2,64 (Трегер, 1958)
Ортоклаз (калиевый)	2,53—2,55 (обр. 330/61) 2,535—2,56 (обр. 333/61)	2,61—2,62 (обр. 1000)	2,57 (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953) 2,57 (Трегер, 1958)
Мусковит (содержит около 2% Fe ₂ O ₃)	2,805—2,825	2,84—2,86 (скарновый мусковит)	2,84 (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953)

* Для альбита — 2,61; олигоклаза № 20—2,64; интерполяция для альбита № 4—6 дает 2,616 г/см³

В сводной табл. 44 приведены интервалы плотности для оптически наиболее чистых разностей минералов в исследованных образцах, а также литературные данные по плотности этих же минералов¹. Из таблицы видно, что плотности низко- и высокотемпературного кварца практически одинаковы и совпадают с литературными данными в пределах $\pm 0,01$ г/см³. Аналогичное положение наблюдается и для альбита. Существенные различия обнаружены в плотностях ортоклазов разного генезиса. В образцах 330 и 331 наиболее чистые разности этого минерала сосредоточены в интервале 2,537—2,557 г/см³, в то время как в ортоклазе из гранита при общей широкой растянутости по шкале плотности наиболее чистые зерна сконцентрированы в интервале 2,61—2,62 г/см³.

¹ Литературные данные относятся к высокотемпературным минералам.

По литературным данным, плотность ортоклаза составляет $2,57 \text{ г/см}^3$. Различия в плотностях гранитного и аутигенного ортоклаза подчеркиваются еще и тем, что даже в наиболее чистых разностях аутигенного ортоклаза наблюдаются редкие включения альбита — минерала, обладающего большей плотностью, включения которого могут лишь «утяжелить» зерна ортоклаза.

При рассмотрении гистограмм распределения зерен мусковита по плотности (рис. 67) обращает на себя внимание резкое смещение всей гистограммы низкотемпературного аутигенного мусковита в сторону меньших значений плотности. Плотность зерен скарнового мусковита лежит в пределах $2,84\text{—}2,86 \text{ г/см}^3$; структурные параметры: $b = 9,01 \text{ \AA}$, $c = 20,1 \text{ \AA}$. Чешуйки мусковита идеально чисты, лишены оптически видимых включений. Плотность зерен аутигенного мусковита лежит в пределах $2,805\text{—}2,825 \text{ г/см}^3$; структурные параметры: $b = 8,99 \text{ \AA}$; $c = 20,1 \text{ \AA}$. В пределах погрешности измерений их параметры одинаковы. Как известно, плотность мусковита прямо зависит от содержания Fe_2O_3 и практически не меняется при замещении части Al на Mg (А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953). В обоих образцах содержание Fe_2O_3 практически одинаково (в аутигенном мусковите 2,05%, а в скарновом — 1,95%). Близкие содержания Fe_2O_3 в исследованных нами мусковитах исключают влияние состава на плотность зерен. Решающее значение в различии плотности обоих исследованных мусковитов могут иметь мельчайшие инородные включения, наблюдающиеся в аутигенном мусковите. Оптический анализ большого количества зерен включений показал, что они состоят на 95% из зерен альбита и составляют максимум 4% объема аутигенного мусковита, что может уменьшить их плотность не более чем на $0,01 \text{ г/см}^3$. Разность же между средними значениями плотности обоих мусковитов — $0,03 \text{ г/см}^3$. Вероятно, в аутигенном мусковите имеется значительно больше субмикроскопических трещин и пор по плоскостям спайности, дефектов структуры, не фиксируемых прямыми оптическими или структурными методами. Возможно также, что именно на контакте включений в мусковит и самого минерала возникают другие фазы, субмикроскопические трещины и поры.

Анализ приводимых здесь экспериментальных данных в соответствии с изложенным выше показывает, что каждый из исследованных мономинеральных образцов имеет разные типы зерен и что поэтому плотность каждого минерала следует характеризовать гистограммой распределения его зерен по плотности и соответствующими статистическими характеристиками. Плотность наиболее чистых разностей низкотемпературных ортоклаза и мусковита меньше плотности их высокотемпературных аналогов. Только дальнейшие эксперименты могут показать, можно ли установленное различие рассматривать как специфику аутигенных минералов и в какой мере является общей закономерность, обнаруженная на образцах 331/61 и 1000, что образующиеся ассоциации минералов и их количественные соотношения мало зависят от того, сформировались ли они в условиях низких или высоких температур, а определяются в основном лишь исходными компонентами среды.

ТОЧНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ГРАУВАККОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ — ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ИХ ДЕТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

Известно, что детальное микроскопическое изучение полимиктовых — граувакковых — пород, имеющих очень широкое распространение среди осадочных образований тектонически активных областей, связано с большими трудностями. Последние обусловлены главным образом сложной диагностикой отдельных компонентов с мелкозернистой или скрытокри-

таллической структурой. Как правило, это обломки главным образом эффузивных пород, филлитовых или кремнистых сланцев и аргиллитов.

Трудности микроскопической диагностики зерен еще больше усугубляются, если граувакковая порода изменена вторичными процессами эпигенеза. Постседиментационная перекристаллизация отдельных обломков нередко приводит к частичному стиранию их первичных структурных признаков. Химические методы могут дать лишь валовой состав соединений или элементов для всей породы. Разделить граувакки на составные компоненты с тем, чтобы объективными количественными методами изучить каждый компонент данной породы, крайне затруднительно. Известными до сих пор методами это сделать невозможно. Не вызывает сомнения целесообразность разработки метода, который позволил бы дать объективную количественную характеристику состава определенной граувакковой породы.

Детальное исследование с помощью гравитационной градиентной трубки плотности серии образцов граувакк разного возраста из различных регионов показало, что каждая граувакковая порода имеет определенное распределение зерен по плотности и поэтому может быть охарактеризована соответствующими объективными количественными параметрами — статистическими характеристиками ее гистограммы. Такой статистический метод исследования плотности зерен граувакки в совокупности с другими методами позволяет получать ряд ценных сведений и об отдельных ее компонентах (М. Я. Кац, А. Г. Косовская и В. Д. Шутов, неопубликованные результаты совместных исследований).

Статистические методы используют, в частности, в тех случаях, когда невозможно определить количественно влияние на ту или иную измеряемую величину каждого из многих факторов, которые могут влиять на эту величину. Однако статистические характеристики имеют смысл лишь для однокомпонентной системы, когда на гистограмме имеется один максимум. Выше было показано, что практически все мономинеральные образцы имеют разные типы зерен, т. е. являются в принципе поликомпонентными системами, но в силу еще недостаточной точности наших методов измерения плотности мы считаем их однокомпонентными, так как гистограммы для них получаем с одним максимумом. Опыт работы показал, что такой метод исследования плотности мономинеральных образцов является перспективным.

Аналогичную картину мы наблюдаем и для граувакк. Как уже говорилось, они всегда являются поликомпонентными системами с малыми размерами зерен отдельных составляющих компонентов. Если бы мы могли дезинтегрировать породу на «мономинеральные» компоненты, входящие в песчаные зерна, с размером отдельных составляющих $\sim 0,01\text{--}0,001\text{ мм}$, и определять гистограмму распределения зерен по плотности с той же точностью $\sim 0,001\text{ г/см}^3$, то получали бы для каждой граувакки гистограмму с несколькими максимумами, каждый из которых соответствовал бы определенному компоненту. Но на соответствующих современных приборах это сделать невозможно. Поэтому в основе разработанного метода исследования граувакк в гравитационном поле с помощью гравитационной градиентной трубки лежит предположение, что поликомпонентные граувакки можно рассматривать как однокомпонентные системы, характер неоднородностей зерен которых обусловлен тонким взаимным прорастанием различных минералов. Такое предположение вполне обосновано, так как во всех случаях мы получаем гистограмму распределения зерен по плотности с одним максимумом. Поэтому каждую граувакку в целом можно характеризовать соответствующими статистическими характеристиками плотности, несмотря на то, что каждый такой образец является явно поликомпонентным.

Микроскопический анализ зерен в отдельных фракциях показал, что, как правило, неоднородные зерна состоят в основном из тех минералов, плотность которых лежит в интервале плотности выделенной фракции (кварц в интервале $\sim 2,60\text{--}2,66 \text{ г/см}^3$, полевые шпаты $\sim 2,53\text{--}2,60 \text{ г/см}^3$, мусковит $\sim 2,73\text{--}2,83 \text{ г/см}^3$ и т. д.). Необходимо подчеркнуть, что к такому же выводу приводят результаты химического анализа зерен данных фракций по шкале плотности, выделенных из различных граувакк (см. ниже).

Результаты измерений плотности и их интерпретация

На гравитационной градиентной трубке всего было изучено около 50 образцов граувакк из следующих районов: образцы 4/3473, 7/4004, 1-й никольский и другие из меденосной свиты (C_3) месторождения Джезказган, образцы 124/61 и 157/61 из Печорского бассейна, угленосных отложений Полярного Приуралья ($P_1\text{--}P_2$), образцы 156/кг и 340/кг из угленосной толщи ($C_1\text{--}C_3$) Караганды, обр. 252/59 из меденосных отложений (P_2) Оренбургского Приуралья, обр. 3/59 из хромоносной (волконскоитовой) толщи (P_2) Пермского Приуралья.

Измерялись гистограммы одной и той же гранулометрической фракции $0,2\text{--}0,25 \text{ мм}$ во всех исследованных образцах. До измерения все образцы кипятились в течение $10\text{--}15 \text{ мин}$ в десятипроцентном растворе соляной кислоты для освобождения исследуемых зерен от возможных карбонатных примазок и пленок, отсутствие которых контролировалось под микроскопом. Образцы 4/3473, 7/4004, 1-й никольский, 124/61, 157/61, 156/кг, 340/кг, 252/59 и 3/59 делились на фракции по шкале плотности совершенно идентично как по технике разделения, так и по ширине интервалов, т. е. одни и те же номера фракций выделены в одном и том же интервале плотности. Неодинаковая ширина интервалов разных фракций и их число обуславливалось, во-первых, желанием наиболее детально изучить кварцево-полевошпатную область распределения ($\sim 2,53\text{--}2,67 \text{ г/см}^3$) и, во-вторых, трудностями при делении образцов на слишком большое число фракций. Для большей чистоты экспериментов проводилось повторное деление. По весу выделенных фракций для каждого образца определялась гистограмма распределения его зерен по плотности. Затем рассчитывались статистические характеристики плотности для данного образца. Для каждого измерения использовалось $\sim 600 \text{ мг}$. Каждый образец измерялся независимо дважды, т. е. всего на образце $\sim 1,2 \text{ г}$, где было $\sim 40\,000$ зерен. Все приводимые ниже экспериментальные данные являются средними значениями из двух измерений (рис. 79—83, табл. 45, 46). Для получения достаточного для последующих анализов количества материала во фракциях, в которых оказался слишком малый процент зерен (легкие и тяжелые фракции), они дополнительно выделялись из $\sim 5\text{--}8 \text{ г}$ исходного материала. Все не упомянутые выше исследованные образцы Джезказгана не делились на фракции. Их гистограммы определялись путем подсчета числа зерен на единицу длины трубки. Для каждого такого измерения использовалось 140 зерен ($\sim 5 \text{ мг}$)¹.

Из приведенных результатов измерений следует, что гистограммы распределения по плотности зерен размером $0,2\text{--}0,25 \text{ мм}$ для граувакк разного происхождения различны, т. е. плотность каждой граувакки

¹ Для этих экспериментов коэффициенты асимметрии и эксцесса не рассчитывались (см. табл. 46), так как они при недостаточной представительности образца могут иметь слишком большие погрешности.

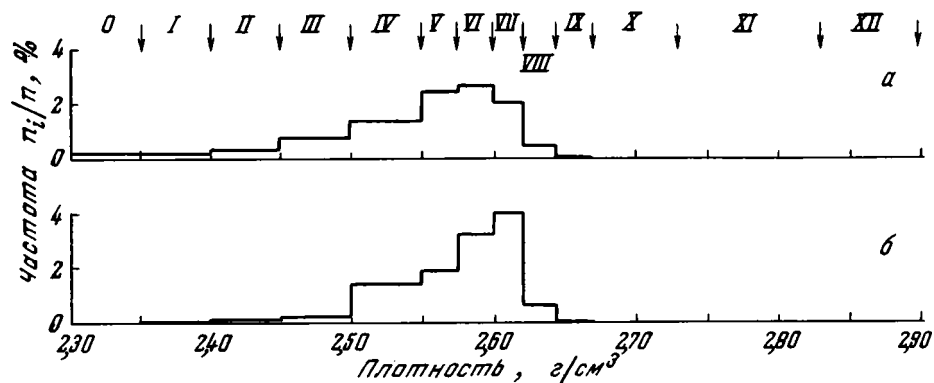


Рис. 79. Гистограммы распределения для двух образцов граувакк пермских отложений Печорского угленосного бассейна.

а — верхи разреза (P_2), обр. 124/61; б — низы разреза (P_1), обр. 157/61

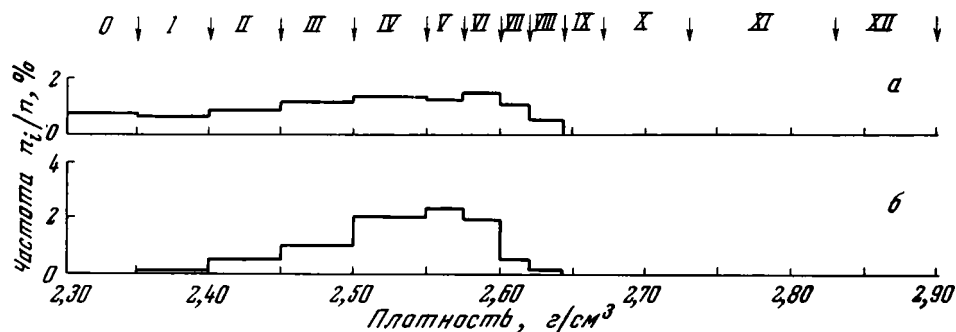


Рис. 80. Гистограммы распределения для двух образцов граувакк из угленосной толщи Карагандинского угленосного бассейна.

а — верхи разреза (C_3), обр. 156/кг; б — низы разреза (C_1), обр. 340/кг

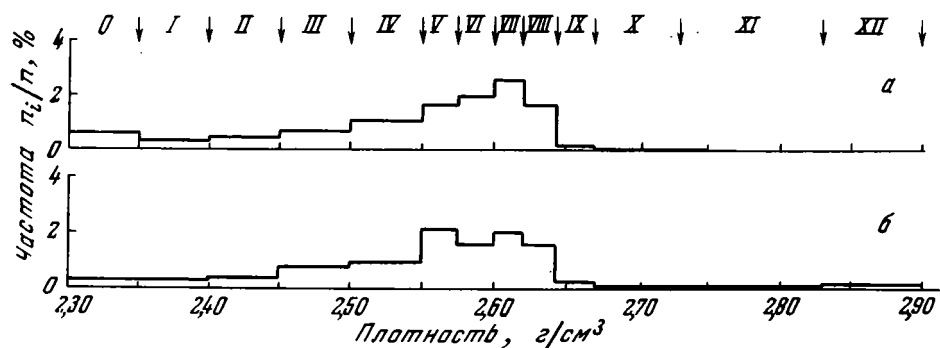
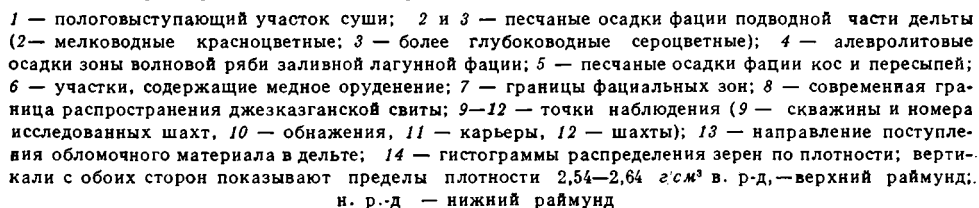


Рис. 81. Гистограммы распределения для двух образцов неизмененных рыхлых граувакк из верхнепермских отложений.

а — хромоносная (волконскоитовая) толща Пермского Приуралья, обр. 3/59; б — меденосные отложения оренбургского Приуралья, обр. 252/59



можно характеризовать не одной константой — средним значением, а пятью независимыми статистическими параметрами гистограммы. Таким образом, к грауваккам можно применить такой же метод анализа плотности, какой применяется к мономинеральным образцам. Однако между этими случаями имеются существенные различия, заключающиеся в следующем: 1) мономинеральные образцы растянуты по шкале плотности всего на $\sim 0,01\text{—}0,04 \text{ г/см}^3$, а граувакки — на $\sim 0,1\text{—}0,5 \text{ г/см}^3$, т. е. мера изменчивости, например, для природных кварцев лежит в пределах $0,1\text{—}0,3\%$, а для граувакк — в пределах $1\text{—}4\%$; 2) в выделенных по шкале плотности фракциях из мономинерального образца имеются разные типы зерен данного минерала, а из граувакки — зерна с

Таблица 45

Статистические характеристики гистограмм распределения по плотности зерен граувакк различного генезиса

(фракция $0,2\text{—}0,25 \text{ мм}$; см. рис. 79—83)

Образец	Средняя плотность, $\rho_{\text{ср.}} \text{ г/см}^3$	Мода распределения, $M_o \text{ г/см}^3$	Среднее квадратичное отклонение, $\sigma \text{ г/см}^3$	Коэффициент асимметрии A	Коэффициент эксцесса K
124/61	$\leq 2,54$	2,58	$\geq 0,075$	≤ -1	1
157/61	2,57	2,58	0,052	-0,6	4
156/кг	$< 2,49$	2,55	$> 0,093$	0	-1
340/кг	2,53	2,55	0,058	-0,6	1
3/59	$< 2,54$	2,60	$> 0,098$	0,7	-1
252/59	$< 2,55$	2,59	$> 0,099$	0	2
1-й николевский	2,60	2,61	0,034	0	8
4/3473	2,61	2,62	0,027	0,8	12
7/4004	2,63	2,62	0,031	2,6	12

Таблица 46

Статистические характеристики для зерен ряда образцов граувакк Джезказгана

Образец	Средняя плотность, $\rho_{\text{ср.}} \text{ г/см}^3$	Мода распределения, $M_o \text{ г/см}^3$	Среднее квадратичное отклонение, $\sigma \text{ г/см}^3$	Образец	Средняя плотность, $\rho_{\text{ср.}} \text{ г/см}^3$	Мода распределения, $M_o \text{ г/см}^3$	Среднее квадратичное отклонение, $\sigma \text{ г/см}^3$
88г/златоустовский	2,59	2,59	0,021	206/златоустовский	2,60	2,60	0,024
7/3909	2,60	2,60	0,021	4/4177	2,58	2,59	0,030
1а/3834	2,59	2,59	0,016	850/60	2,61	2,61	0,012
11/3642	2,60	2,61	0,033	26/41	2,60	2,59	0,022
4/4065	2,59	2,60	0,023	12/3836	2,59	2,59	0,032
8/3483	2,61	2,60	0,022	13в/99	2,59	2,58	0,019
14/41	2,60	2,60	0,020	38а/99	2,60	2,60	0,020
4/Талды	2,59	2,58	0,025	37/99	2,60	2,60	0,022
1/4074	2,59	2,59	0,016	36а/99	2,60	2,60	0,019
1/Джарт.	2,59	2,59	0,018	16/99	2,60	2,60	0,019
6/3832	2,60	2,60	0,019	18/99	2,60	2,60	0,021
4/3615	2,59	2,59	0,021	29/99	2,60	2,60	0,019
2/3730	2,59	2,59	0,026				

проращением разных минералов, но преимущественно с плотностью, соответствующей интервалу плотности выделенной фракции.

Таким образом, примененный метод действительно дает объективную количественную характеристику для граувакковых пород различного возраста и разных регионов.

Остановимся на возможной геологической интерпретации результатов измерений плотности граувакк. Как вид гистограммы распределения зерен по шкале плотности (ее растянутость и местоположение), так

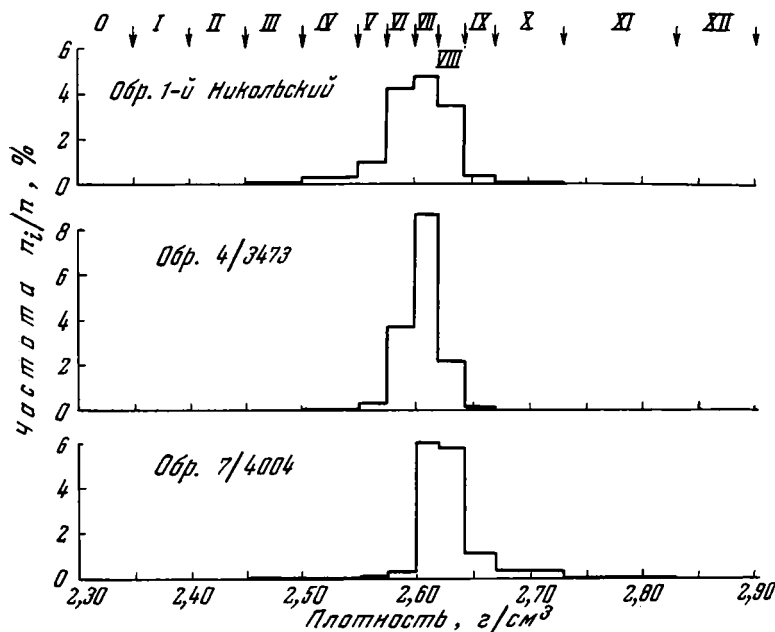


Рис. 83. Гистограммы распределения для трех образцов граувакк верхнего горизонта меденосной свиты месторождения Джекказгана (см. рис. 79)

и особенно статистические характеристики гистограммы находятся в непосредственной связи со степенью эпигенетической переработки породы. Проследим это на ряде образцов.

Рыхлые граувакки Оренбургского и Пермского Приуралья (образцы 252/59 и 3/59) отличаются крайне слабой степенью эпигенетических изменений (верхняя часть зоны начального эпигенеза). Несмотря на определенные отличия в петрографическом составе этих пород (в граувакках Пермского Приуралья преобладают обломки основных пород, а в Оренбургском разрезе примерно в равном соотношении присутствуют обломки кислых, средних и основных эффузивов), гистограммы распределения зерен по плотности в обоих случаях почти идентичны (рис. 81), а их статистические характеристики очень близки (табл. 45).

Породы мощных разрезов Печорского бассейна (5000 м) и Караганды (4000 м) относятся к группе бескварцевых полевошпатных граувакк со значительным содержанием обломков кислых, средних и основных эффузивов. Породы верхов печорского и карагандинского разрезов (обр. 124/61 и 156/кг) относятся к нижней части зоны начального эпигенеза (угли марки Г). Образец 157/61 взят из низов печорского разреза, он характеризуется максимальной степенью эпигенетической переработки пород данной части разреза, относящейся к низам зоны глубинного

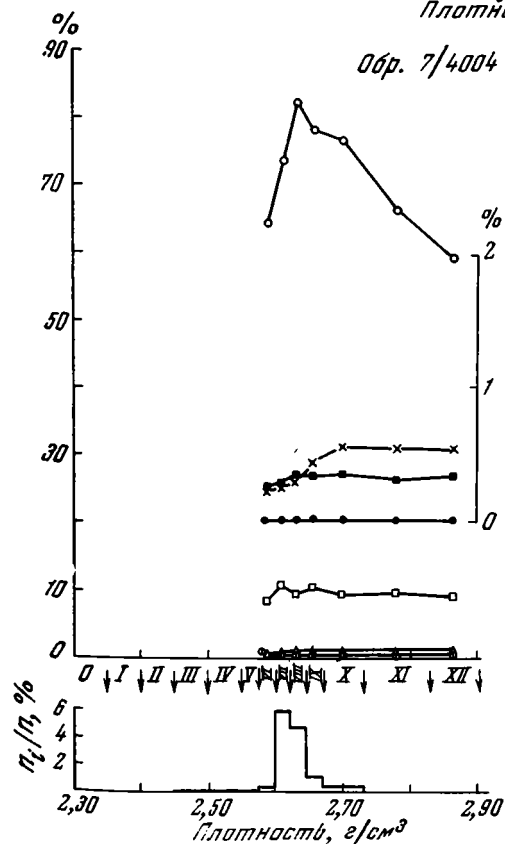
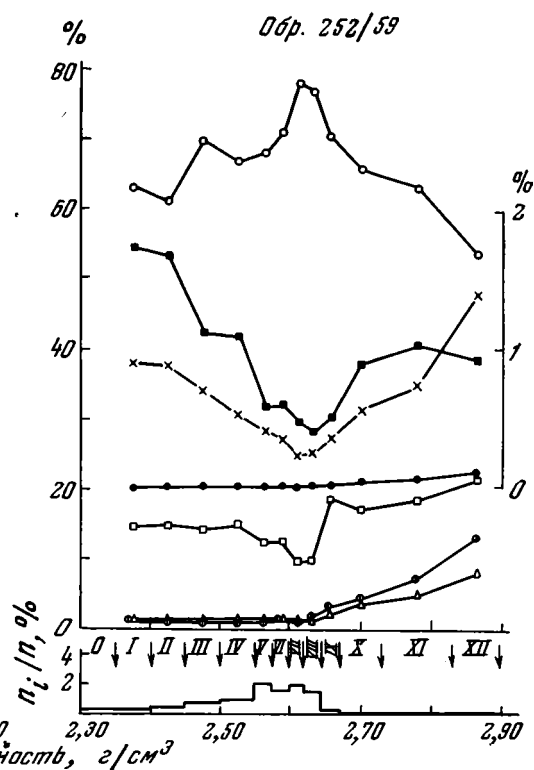
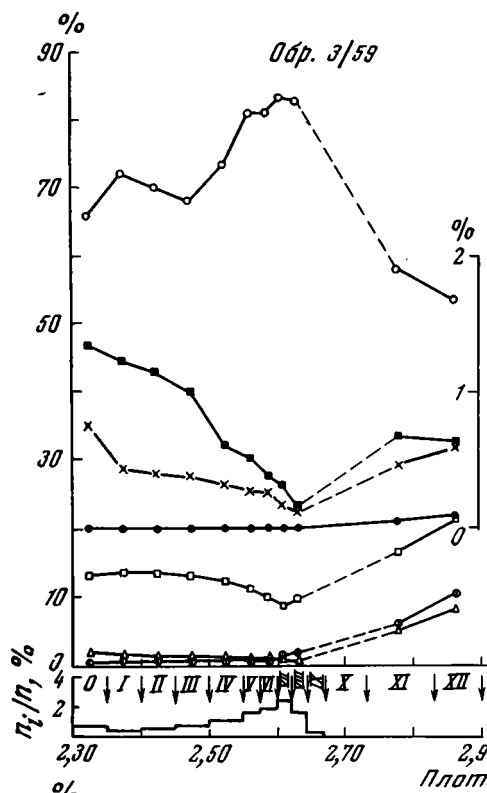
эпигенеза¹ (угли тощие, спекающиеся, полуантрациты). Обр. 340/кг взят из низов карагандинского разреза, относящегося к зоне глубинного эпигенеза, для которой характерны угли марки К (Коссовская и др., 1964).

В обоих разрезах степень эпигенетической перекристаллизации пород хорошо коррелируется сравнением статистических характеристик плотности граувакк верхних и нижних частей разрезов (рис. 79 и 80, табл. 45). Качественно это выражается в том, что верхам разрезов, где породы относительно мало изменены, соответствуют гистограммы, сильно растянутые в сторону малых плотностей до $\approx 2,30 \text{ г/см}^3$ и обрывающиеся со стороны, больших плотностей при $\sim 2,65 \text{ г/см}^3$. В обр. 124/61 имеется резко выраженный максимум в кварцево-полевошпатовой области $2,53\text{—}2,67 \text{ г/см}^3$, а в обр. 156/кг — менее выраженный максимум в этой же области. Гистограмма для нижней части каждого разреза отличается от гистограммы верхней части того же разреза тем, что имеет более резко выраженный максимум в кварцево-полевошпатовой области, в сторону малых плотностей растянута значительно меньше, практически до $\sim 2,40 \text{ г/см}^3$, а со стороны больших плотностей обрывается также при $\sim 2,65 \text{ г/см}^3$, но более резко. Указанные различия существенны, они не могут быть объяснены случайными причинами. Согласно контрольным опытам (см. табл. 35), доверительные границы для средней плотности обр. 124/61 уже, чем $2,53\text{—}2,55 \text{ г/см}^3$, для образцов 157/61— $2,56\text{—}2,58 \text{ г/см}^3$, 156/кг — $2,48\text{—}2,50 \text{ г/см}^3$, 340/кг — $2,52\text{—}2,54 \text{ г/см}^3$. Для верха и низа каждого разреза они не перекрываются. К аналогичному же выводу о существенности различий приводит и анализ изменения дисперсии при переходе от верха к низу каждого разреза. Таким образом, в процессе эпигенетической перекристаллизации плотность большого процента зерен породы увеличивается, в результате чего гистограмма как бы сужается вправо и стягивается в кварцево-полевошпатовую область. Количественно, с точки зрения статистических характеристик плотности граувакк, процесс эпигенетической перекристаллизации пород выражается в том, что среднее значение плотности и коэффициент эксцесса увеличиваются, а среднее квадратичное отклонение уменьшается (табл. 45).

Несколько особо стоят образцы джезказганской свиты. Микроскопическое изучение и анализ статистических характеристик гистограмм 28 образцов этой свиты как по разрезу, так и по площади показал, что эти породы по петрографическому составу и плотности однородны (рис. 82, 83; табл. 45, 46). Практически гистограммы всех образцов джезказганской свиты лежат в кварцево-полевошпатовой области $\sim 2,53\text{—}2,67 \text{ г/см}^3$ и имеют резко выраженный максимум. Лишь незначительный процент зерен у ряда образцов выходит за эти пределы. Такие результаты говорят о том, что в отличие от других исследованных районов в породах джезказганской свиты процесс эпигенетической перекристаллизации с образованием резкого максимума в кварцево-полевошпатовой области на гистограмме распределения зерен по плотности уже существенно завершен, что полностью совпадает с геологическими данными (Шутов, Дружинин, 1963).

Несмотря на то, что породы джезказганской свиты находятся на наиболее глубокой ступени эпигенетической переработки (стадия метатексиса) по сравнению с породами других изученных районов и полученные узкие гистограммы с соответствующими статистическими характеристиками плотности в данном случае вполне объяснимы, нет полной уверенности в том, что перекристаллизация обломков произошла «in situ», т. е. в период эпигенетической переработки пород этой свиты. Вполне вероятно, что этот процесс был завершен еще в породах

¹ Это установлено и по составу глинистых минералов (Коссовская и др., 1964).



- × TiO_2
- MgO
- MnO
- SiO_2
- Al_2O_3
- △ Fe_2O_3
- CaO

Fe_2O_3 , CaO (ось ординат слева), TiO_2 , MgO и MnO (ось ординат справа) от средней плотности отражает интенсивность кристаллизации того или иного минерала в зерне. Внизу для распределения зерен по плотности

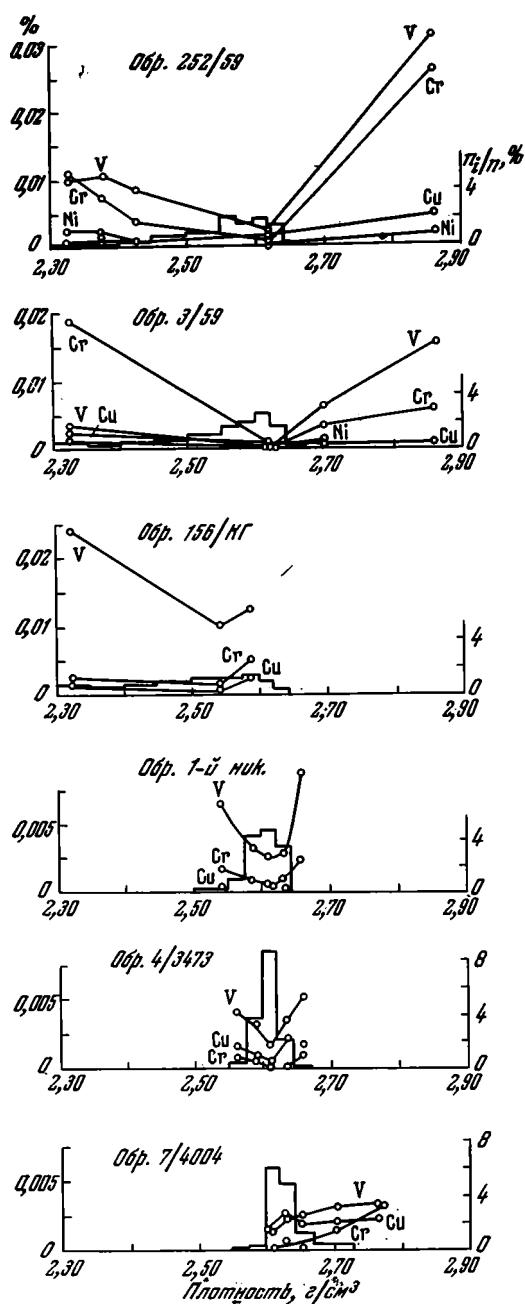


Рис. 85. Зависимость для ряда образцов концентрации V, Cr, Ni и Cu от средней плотности фракций, выделенных из пород на градиентной трубке (ось ординат слева). На графиках приведены также гистограммы распределения зерен по плотности (ось ординат справа)

ный параметр. По существу на рисунках отражен факт зависимости концентрации ряда элементов и соединений от минералогического состава зерен, существующего на данном этапе эпигенетической перекристаллизации породы. Проследим это по кривым на рис. 84 и 85.

источников сноса, которыми служили сильно метаморфизованные толщи протерозоя Улуту (Шутов, Дружинин, 1963).

Разобранные явления, происходящие при эпигенетических преобразованиях пород в результате их перекристаллизации — во всех случаях увеличение процента обломков породы в кварцево-полевошпатовой области — можно рассматривать как процессы, играющие важную роль в поддержании динамического равновесия между количеством различных минералов, в частности в том, что в земной коре больше всего наблюдается именно кварца и полевых шпатов.

Перераспределение по породе некоторых соединений и элементов в процессе ее эпигенетической перекристаллизации

Интересные результаты дал спектральный анализ фракций, выделенных по плотности из некоторых исследованных пород (рис. 84, 85). Интерпретация результатов спектрального анализа оказывается наиболее наглядной на фоне гистограммы распределения обломков породы по плотности, которые также приведены на рисунках.

Концентрации ряда элементов и соединений в зернах породы закономерно меняются с изменением их плотности. Плотность зерен в разных фракциях может изменяться от различных факторов, но в основном зависит от составляющих компонентов и случайных инородных включений (газовых, жидкостных или твердых), наличия пор, трещин и т. д. Из этой зависимости следует, что сама по себе плотность зерен породы — лишь промежуточ-

Концентрация SiO_2 либо имеет максимум в кварцево-полевошпатовой области (фракции V—IX), либо увеличивается при подходе к этой области со стороны больших или малых значений плотности. Это говорит о том, что во всех исследованных породах те зерна, которые имеют плотность в пределах $2,53\text{—}2,67 \text{ г/см}^3$, больше всего «проросли» кварцем и полевыми шпатами. Таким образом, критерии «кварцево-полевошпатовой области» как по табличным данным для плотности, так и по зависимости концентрации SiO_2 от плотности разных зерен полностью совпадают.

Концентрации Al_2O_3 , TiO_2 и MgO либо имеют минимум в кварцево-полевошпатовой области, либо уменьшаются при подходе к этой области со стороны больших или малых значений плотности. Это, по-видимому, обусловлено наиболее интенсивными процессами кристаллизации кварца и полевых шпатов в зернах, которые оказались в результате этого именно в данной области плотности.

Концентрации Fe_2O_3 , CaO и MnO практически не меняются при увеличении плотности фракций до $\sim 2,65 \text{ г/см}^3$, т. е. распределение этих соединений по объему зерен сравнительно мало зависит от интенсивности кристаллизации в них кварца и полевых шпатов. В рыхлых мало измененных граувакках (обр. 3/59 и 252/59) концентрации этих соединений резко увеличиваются с увеличением плотности фракций от $\sim 2,65$ до $\sim 2,90 \text{ г/см}^3$.

Концентрации V, Cr, Cu в тяжелых и легких фракциях граувакк, содержащих волкомскоит (Пермское Приуралье), и граувакк из меденосных свит Оренбургского Приуралья и Джезказгана резко увеличены по сравнению с кларком (см. рис. 85). В кварцево-полевошпатовой области концентрации этих элементов минимальны. Это явление можно объяснить аналогично процессами кристаллизации минералов и в результате этого перераспределением элементов. Но, кроме того, это является первым указанием на возможности нового метода поиска некоторых редких и рассеянных элементов. Видимо, в ряде случаев более правильно считать поисковым признаком повышенный кларк того или иного элемента не в породе в целом, а лишь в легких и тяжелых фракциях породы, в которых содержатся компоненты, переработанные меньше всего процессом эпигенетической перекристаллизации, и больше сохранились элементы истинных стекол материнских пород.

Из изложенного выше следует, что измерение вариаций плотности граувакк в совокупности с другими методами действительно дает возможность исследовать ряд процессов, имеющих прямое отношение к генезису пород. Это возможно лишь при точных методах исследования плотности граувакк, что в настоящее время наиболее перспективно проводить в гравитационных градиентных трубках.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ГРАДУИРОВКА ГРАВИТАЦИОННОЙ ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКИ

Градуировка гравитационной градиентной трубки основана на определении изменения температуры на единицу длины вертикального столба жидкости вдоль всей его высоты при заданных постоянных температурах блоков (или теплообменников) вверху и внизу трубки. Получаемый градиент температуры вдоль трубки κ град/см необходим для расчета шкалы плотности при заданных условиях эксперимента¹.

Прибор градуируют при помощи дифференциальной термопары (например, мед.-константан). Каждый спай термопары помещают в тонкостенный, запаянный с одного конца стеклянный капилляр. Один спай термопары ставят неподвижно на дно измерительной стеклянной трубки, наполненной водой до середины верхнего блока. Второй спай устанавливают последовательно на разных уровнях трубки также в воде (целесообразно перемещать его сверху вниз). Разность потенциалов на концах термопары измеряют потенциометром или, в зависимости от градиента температуры, милли- или микровольтметром с внутренним сопротивлением значительно большим, чем сопротивление термопары. При каждом новом положении второго спая термопары отсчет по милливольтметру можно брать лишь после установления теплового равновесия. Из этих измерений получаем зависимость разности потенциалов ΔU от разности уровней Δh спаев термопары $\Delta U = f(\Delta h)$ или от уровня второго спая, если уровень первого спая принять за нуль. Используя калибровочную кривую или литературные данные (Кэй и Лэби, 1962) для термо-эдс термопары, разность потенциалов переводят в разность температур, т. е. получают зависимость разности температуры от разности уровней спаев термопары $\Delta T = f(\Delta h)$. На рис. 40 приведены градуировочные кривые для одной из конструкций гравитационных градиентных трубок. Из кривых следует, что градиент температуры вдоль нее постоянный. Только на самых концах прибора может быть небольшая нелинейность. Как правило, это имеет место во всех правильно сконструированных приборах. По линейной части градуировочной кривой определяют градиент температуры $\kappa = \Delta T / \Delta h$ град/см для данных условий эксперимента.

Часто полезно знать также и температуры на разных уровнях трубки. Чтобы перейти от шкалы разности температур к шкале температуры, достаточно измерить температуру на каком-нибудь одном уровне. Это можно сделать с помощью той же термопары, если один спай по-

¹ С достаточным набором откалиброванных реперов в ряде случаев можно работать без предварительной градуировки прибора и расчета шкалы плотности. Вводя в прибор два или более реперов и определив их равновесные уровни, можно по разностям их плотности и равновесных уровней определять шкалу плотности в каждом данном эксперименте, если считать шкалу между реперами линейной (Море, 1961).

местить на данном уровне трубки, а другой — в среду с известной температурой (например, в тающий лед в дюаре). Температуру на данном уровне грубо можно измерить и с помощью нормального термометра с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$, причем уровень при этом следует определять по положению середины ртутного баллончика.

РАСЧЕТ ШКАЛЫ ПЛОТНОСТИ ГРАВИТАЦИОННОЙ ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКИ

Нулевой точкой шкалы плотности градиентной трубки во всех случаях работы на ней является равновесное положение используемого репера с данной плотностью ρ'' . На том уровне трубки, где репер (или исследуемое зерно) находится в равновесном положении, плотность жидкости равна плотности репера (или исследуемого зерна). Кверху от репера плотности жидкости уменьшается, а книзу — увеличивается. При измерении плотности зерна определяют, на каком расстоянии от репера Δh (вверх или вниз) находится в равновесном состоянии исследуемое зерно. Зная по градуировочному графику прибора значение градиента температуры κ , определяют разность температур жидкости в местах, где находятся репер и исследуемое зерно $\Delta T = \kappa \cdot \Delta h$. По термическому коэффициенту объемного расширения β рабочей жидкости (см. «Физико-химические константы...») определяют, насколько плотность зерна ρ' больше (или меньше) плотности репера:

$$\Delta \rho = \rho' - \rho'' = \rho'' \cdot \beta \cdot \Delta T = \rho'' \cdot \beta \cdot \kappa \cdot \Delta h. \quad (1)$$

Если учесть также термический коэффициент объемного расширения исследуемого зерна β' , то получим

$$\Delta \rho = \rho'' (\beta - \beta') \kappa \cdot \Delta h. \quad (2)$$

Плотность зерна будет равна:

$$\rho' = \rho'' \pm \Delta \rho = \rho'' [1 \pm (\beta - \beta') \kappa \cdot \Delta h]. \quad (3)$$

Знак плюс берут в случае, когда в равновесном положении исследуемое зерно оказывается ниже репера, а минус — когда соответственно выше репера.

Значение термического коэффициента объемного расширения для рабочих жидкостей значительно больше, чем для всех минералов $\beta \gg \beta'$ (часто больше, чем на порядок). Для различных минералов значение β' меняется мало (см. табл. 2, 3 и 47). Поэтому в большинстве случаев исследования минералов в градиентной трубке в формуле (3) значением β' можно пренебречь по сравнению с β и вместо формул (2) и (3) пользоваться более простыми соотношениями

$$\Delta \rho = \rho'' \beta \kappa \Delta h, \quad (2')$$

$$\rho' = \rho'' (1 \pm \beta \kappa \cdot \Delta h) \quad (3')$$

Таким образом, при заданном значении разности равновесных уровней Δh разность плотности репера и исследуемого зерна зависит от плотности репера ρ'' , от градиента температуры κ вдоль трубки и от термического коэффициента объемного расширения рабочей жидкости β .

Шкалу плотности следует рассчитывать для данного постоянного градиента температуры вдоль трубки κ и для данной смеси тяжелой жидкости и ее растворителя (например, для бромформа и спирта или йодистого метилена и диметилформамида и т. п.), для которых известны зависимости термического коэффициента объемного расширения β от концентрации легкого компонента (см. «Физико-химические константы...»). Так как с увеличением плотности значение β для рабочей жидкости

Термический коэффициент объемного расширения ряда минералов и стекол

Минерал	Интервал температуры, ΔT °C	Термический коэффициент объемного расширения, $\beta \cdot 10^{-4}$ град ⁻¹	По данным
Алмаз	20—23,5	0,354	Batucas, 1950
Арагонит	20—100	4,5	Берч, Шерер, Спайсер, 1949 *
Бромистый калий	11—29	11,68	Константинов, Ефремов, Рыскин, 1958
Галенит	?	6,05	Batucas, 1950
Гематит	20—100	2,4	Берч, Шерер, Спайсер, 1949
Диопсид	20—100	1,9	Они же
Кальцит	20—100	1,6	» »
Касситерит	20—100	1,1	» »
α -Кварц	?	3,53	Batucas, 1950
Кварц	20—100	4,5	Берч, Шерер, Спайсер, 1949
Кварцевое стекло	20—100	0,2	Они же
Киноварь	20—100	5,6	» »
Клауденит	?	9,3	Batucas, 1950
Корунд	20—100	1,8	Берч, Шерер, Спайсер, 1949
Муллит	20—100	0,9	Они же
Мусковит	20—100	1,1	» »
Оливин	20—100	2,4	» »
Ортоклаз	20—100	1,5	» »
Пираргирит	20—100	4,2	» »
Пиротин	20—100	6,6	» »
Плагиоклазы	20—100	1,1—1,8	» »
Роговая обманка	20—100	2,0	» »
Топаз	20—100	1,3	» »
Турмалин	20—100	2,5	» »
Фтористый литий	?	10	Hutchison, Johnston, 1941
То же	28	10	Batucas, 1950
» »	17,2—27,3	9,64	Константинов, Ефремов, Рыскин, 1958
Хлористый калий	20	11,3	Esterman, Leivo, Stern, 1949
То же	?	11,3	Batucas, 1950
» »	27,9—48,3	10,91	Константинов, Ефремов, Рыскин, 1958
Хлористый натрий	24,5—29,5	12,1	Johnston, Hutchison, 19426
То же	27	12,1	Batucas, 1950
» »	18—20	12,1	Hackaylo, Groetzing, 1952
» »	22,6—33,3	12,03	Константинов, Ефремов, Рыскин, 1958
Циркон	20—100	0,9	Берч, Шерер, Спайсер, 1949
Эпидот	20—100	2,4	Они же

* Все цифры со ссылкой на этих авторов рассчитаны из данных, которые ими приведены в «Справочнике для геологов по физическим константам».

уменьшается (см. рис. 8), то в общем случае даже при постоянном значении градиента температуры $\kappa = \text{const}$ шкала плотности вдоль трубки будет нелинейной.

Для иллюстрации в табл. 48 приведен расчет шкалы плотности для градиентной трубки с градиентом температуры $\kappa = 1,25$ град/см и рабо-

Расчет шкалы плотности для смеси бромоформа и спирта при $\kappa = 1,25 \text{ град/см}$

Плотность, $\rho \text{ г/см}^3$	Термический коэффициент объемного рас- ширения, $\beta \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Интервал шкалы $\Delta h \text{ мм}$, соответствующий интервалу плот- ности $0,01 \text{ г/см}^3$	Интервал шкалы $\Sigma \Delta h_i \text{ мм}$, соответствующий интервалу плот- ности от $2,20 \text{ г/см}^3$ до данного зна- чения плотности	Плотность, $\rho \text{ г/см}^3$	Термический коэффициент объемного рас- ширения, $\beta \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Интервал шкалы $\Delta h \text{ мм}$, соответствующий интервалу плот- ности $0,01 \text{ г/см}^3$	Интервал шкалы $\Sigma \Delta h_i \text{ мм}$, соответствующий интервалу плот- ности от $2,20 \text{ г/см}^3$ до данного зна- чения плотности
2,20	101,7	35,76	35,76	2,56	97,7	31,98	1249,16
2,21	101,6	35,63	71,39	2,57	97,6	31,89	1281,05
2,22	101,5	35,51	106,90	2,58	97,5	31,80	1312,85
2,23	101,4	35,38	142,28	2,59	97,4	31,71	1344,56
2,24	101,3	35,26	177,54	2,60	97,3	31,62	1376,18
2,25	101,2	35,14	212,68	2,61	97,2	31,53	1407,71
2,26	101,0	35,05	247,73	2,62	97,1	31,44	1439,15
2,27	100,9	34,93	282,66	2,63	97,0	31,35	1470,50
2,28	100,8	34,81	317,47	2,64	96,9	31,27	1501,77
2,29	100,7	34,69	352,16	2,65	96,8	31,18	1532,95
2,30	100,6	34,57	386,73	2,66	96,7	31,10	1564,05
2,31	100,5	34,46	421,19	2,67	96,6	31,01	1595,06
2,32	100,4	34,35	455,54	2,68	96,5	30,93	1625,99
2,33	100,3	34,23	489,77	2,69	96,4	30,84	1656,83
2,34	100,2	34,12	523,89	2,70	96,3	30,76	1687,59
2,35	100,1	34,01	557,90	2,71	96,2	30,68	1718,27
2,36	99,9	33,94	591,84	2,72	96,1	30,60	1748,89
2,37	99,8	33,83	625,67	2,73	96,0	30,52	1779,41
2,38	99,7	33,72	659,39	2,74	95,9	30,44	1809,85
2,39	99,6	33,61	693,00	2,75	95,8	30,36	1840,21
2,40	99,5	33,50	726,50	2,76	95,7	30,28	1870,49
2,41	99,4	33,39	759,89	2,77	95,6	30,21	1900,70
2,42	99,3	33,29	793,18	2,78	95,6	30,13	1930,83
2,43	99,2	33,19	826,37	2,79	95,5	30,02	1960,85
2,44	99,1	33,09	859,46	2,80	95,5	29,91	1990,76
2,45	99,0	32,98	892,44	2,81	95,4	29,84	2020,60
2,46	98,8	32,92	925,36	2,82	95,4	29,73	2050,33
2,47	98,7	32,81	958,17	2,83	95,3	29,66	2079,99
2,48	98,6	32,71	990,88	2,84	95,3	29,55	2109,54
2,49	98,5	32,62	1023,50	2,85	95,2	29,48	2139,02
2,50	98,4	32,52	1056,02	2,86	95,2	29,38	2168,40
2,51	98,3	32,42	1088,44	2,87	95,1	29,31	2197,71
2,52	98,2	32,33	1120,77	2,88	95,1	29,23	2226,94
2,53	98,1	32,23	1153,00	2,89	95,0	29,13	2256,07
2,54	98,0	32,14	1185,14	2,90	95,0	29,03	2285,10
2,55	97,9	32,04	1217,18				

чей жидкостью — смесью бромоформа и спирта. В первой колонке при ведена плотность от 2,20 до 2,70 г/см³ через 0,01 г/см³. Во второй колонке для каждой плотности приведены соответствующие значения термического коэффициента объемного расширения β , интерполированные из результатов его измерений (см. табл. 2). В третьей колонке приведены значения разности уровня Δh_i , соответствующие изменению плотности рабочей жидкости в трубке на 0,01 г/см³ для каждого значения плотности согласно формуле (2'):

$$\Delta h_i = \frac{0,01}{\rho'' \cdot \beta \kappa} \text{ мм.}$$

Из этих цифр видно, что шкала плотности для данных условий эксперимента действительно неравномерна. В четвертой колонке приведены суммы значений $\Sigma \Delta h_i$ для всех вышележащих интервалов в $0,01 \text{ г/см}^3$. Цифры этой графы дают возможность для выбранных условий эксперимента построить непрерывную шкалу плотности в интервале $2,20 - 2,70 \text{ г/см}^3$ или в любом необходимом меньшем интервале.

Зная плотность используемых реперов, рисками отмечают их положение в соответствующих местах шкалы плотности. В каждом эксперименте можно устанавливать вдоль трубки необходимый отрезок шкалы плотности таким образом, чтобы равновесное положение используемых реперов совпадало с соответствующими рисками на шкале. Однако на практике это неудобно и обычно поступают иначе: для всех экспериментов на трубке устанавливают одну приборную шкалу (например, миллиметровую). Все измерения проводят в приборной шкале. Результаты измерений равновесных положений зерен и репера (реперов) наносят на миллиметровую (приборную) шкалу. Затем шкалу плотности совмещают с результатами измерений на приборной шкале так, чтобы истинные положения реперов совпали с их положениями на шкале плотности. Таким способом приборную шкалу в любом эксперименте заменяют шкалой плотности. Если необходимы деления ценой $0,001 \text{ г/см}^3$, часто можно не учитывать нелинейность шкалы и интервалы $0,01 \text{ г/см}^3$ делить на 10 равных частей. При любом другом значении градиента температуры в приборе $\kappa_1 \neq \kappa$, но при использовании этой же рабочей жидкости достаточно цифры последней колонки таблицы умножить на отношение κ/κ_1 . Для других рабочих жидкостей таблицу следует рассчитывать заново.

Оценим, в каких случаях можно пренебречь величиной β' по сравнению с β и пользоваться соотношениями (2') и (3'). В этом приближении при измерении разности плотности репера и исследуемого зерна $\Delta \rho = \rho'' \cdot \beta \cdot \kappa \cdot \Delta h$ мы допускаем ошибку $\Delta \rho' = \rho'' \cdot \beta' \cdot \kappa \cdot \Delta h$. Их отношение равно

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho'} = \frac{\beta}{\beta'} \dots \dots \dots (4)$$

Если плотность минерала измеряется с точностью $\pm \Delta x$, то должно выполняться неравенство $\Delta \rho' \leq \Delta x$. Пусть в исследуемом образце разброс зерен от плотности равен $\Delta \rho_1$. При использовании примерно равноотстоящих один от другого n реперов разность между плотностями репера и исследуемого зерна $\Delta \rho$ не может быть более $\Delta \rho_1/2n$. Подставляя в соотношение (4) значения Δx вместо $\Delta \rho'$ и $\Delta \rho_1/2n$ вместо $\Delta \rho$, получим неравенство

$$\frac{\Delta \rho_1}{n \cdot \Delta x} \leq \frac{2\beta}{\beta'} \dots \dots \dots (5)$$

Из таблиц 2, 3 и 47 величина $2\beta/\beta'$ для разных рабочих жидкостей и минералов принимает значения от ~ 20 до ~ 100 . При планировании того или иного эксперимента эта величина известна. Поэтому число реперов n следует брать таким, чтобы при заданной точности измерений $\pm \Delta x$ выполнялось неравенство (5). Например, при исследовании кварца в смеси бромформа и спирта $2\beta/\beta' = 40$ и $\Delta \rho_1 \leq 0,04 \text{ г/см}^3$. При использовании одного репера и измерении плотности с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$ получим:

$$\frac{\Delta \rho_1}{n \cdot \Delta x} \leq \frac{0,04}{0,001} = 40.$$

Следовательно, в данном конкретном случае можно пользоваться для расчетов указанными приближенными соотношениями (2') и (3'). Это справедливо для всех образцов, у которых $\Delta \rho_1 \leq 0,04 \text{ г/см}^3$, при числе реперов $n \geq 1$, при погрешности измерения $\Delta x \geq 0,001 \text{ г/см}^3$.

Согласно эмпирическим формулам, при увеличении температуры на ΔT объем тела увеличивается $v = v_0(1 + \beta \cdot \Delta T)$, а плотность уменьшается $\rho = \rho_0/(1 + \beta \cdot \Delta T)$. При уменьшении температуры на ΔT плотность увеличивается $\rho = \rho_0/(1 - \beta \cdot \Delta T)$. Мы используем для этих случаев соотношение $\rho = \rho_0(1 \pm \beta \cdot \Delta T)$, т. е. вместо множителя $(1 \pm \beta \cdot \Delta T)^{-1}$ используем множитель $(1 \pm \beta \cdot \Delta T)$. Оценим, в каких случаях это можно сделать. Так как $\beta \cdot \Delta T \ll 1$, разложим бином в ряд $(1 \pm \beta \cdot \Delta T)^{-1} = 1 \pm \beta \cdot \Delta T + (\beta \cdot \Delta T)^2 \pm (\beta \cdot \Delta T)^3 + \dots$. Наше упрощение сводится к тому, что пренебрегаем членом $(\beta \cdot \Delta T)^2$ и его высокими степенями. Если исследовать плотность минералов с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$, то необходимо, чтобы $\rho'' \cdot (\beta \cdot \Delta T)^2 < 0,001 \text{ г/см}^3$. Так как $\rho'' \leq 4 \text{ г/см}^3$, $\beta \leq 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, то наше упрощение приемлемо во всех случаях, когда $\Delta T \leq 10^\circ$. Это неравенство выполняется практически всегда в работе на градиентной трубке при градиенте температуры $\kappa \leq 1,5 \text{ град/см}$.

КОНСТРУКЦИИ И ГРАДУИРОВКА РЕПЕРОВ

В качестве реперов желательно использовать такие тела с необходимой средней плотностью, которые не меняют своей плотности с течением времени, не растворяются во всех используемых тяжелых жидкостях и их растворителях, не имеют открытых пор и трещин, механически прочные (не крошатся), имеют размеры примерно в пять раз меньше диаметра стеклянной трубки (или еще менее) и у которых визуально легко определять примерное положение центра объема (Бродский, 1952; Шатенштейн и др., 1957; Море, 1961). Именно по положению центра

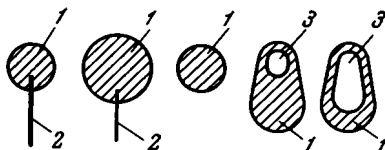


Рис. 86. Конструкции реперов из стекла пирекс (1) с платиновой проволокой (2) или пузырьком воздуха (3)

объема репера определяют уровень его равновесного положения в градиентной трубке. Часто требуются реперы с заданной плотностью с точностью $\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ или точнее. В этих случаях удобно пользоваться такими реперами, плотность которых можно подгонять под необходимую.

В нашей лаборатории используются три типа реперов.

1. Кусочки минералов (алмаз, кварц, микроклин и др.) или стекла. Эти реперы имеют определенную плотность, изменить которую невозможно. Они могут быть практически любой плотности.

2. Универсальные реперы (УР), состоящие из шарика стекла пирекс (диаметр 2—3 мм), в который впаяна платиновая проволочка длиной $\sim 10 \text{ мм}$ и диаметром $\sim 0,2\text{—}0,3 \text{ мм}$ (рис. 86). Стекло пирекс химически стойкое, плотность $2,25 \text{ г/см}^3$. В него можно хорошо впаять платину; термические коэффициенты объемного расширения стекла и платины близки, место впайки с течением времени не трескается. Впайка в стекло должна быть такой, чтобы проволочка, выходящая из шарика, не была покрыта стеклом; в противном случае стекло на проволочке легко крошится. Эти реперы могут иметь плотность $\approx 2,3 \text{ г/см}^3$. Изменяя длину платиновой проволочки, реперы такой конструкции легко подогнать под требуемую плотность. Контроль за плотностью репера в этом случае можно осуществлять, например, с точностью до $\sim 0,1 \text{ г/см}^3$ «методом тонет-всплывает», а с точностью $\approx 0,01 \text{ г/см}^3$ — с помощью градиентной трубки, флотационными методами и др. Центром объема таких реперов считают центр шарика, так как объем проволочки значительно меньше

объема шарика. Термический коэффициент объемного расширения всего репера можно считать равным его значению для стекла пирекс.

3. Реперы пустотелые из плавленого кварца (плотность $\sim 2,2 \text{ г/см}^3$) или из стекла пирекс в форме цилиндрика или шарика с небольшим отростком (место отпайки). Пузырек воздуха расположен с более тонкого удлиненного конца репера: в этом случае репер подходит к своему равновесному уровню, ориентируя свою ось параллельно оси прибора. Диаметры шарика или цилиндра зависят от диаметра стеклянной трубки. При диаметре трубки $\sim 10 \text{ мм}$ мы использовали реперы диаметром $2\text{—}3 \text{ мм}$ и длиной не более $3\text{—}5 \text{ мм}$. Плотность этих реперов $\approx 2,25 \text{ г/см}^3$. Эти реперы также можно подогнать под требуемую плотность путем их растворения (например, в плавиковой кислоте). Однако желательно, чтобы поверхность репера была не матовой и без вскрывшихся при растворении пор. Поэтому более правильно их делать много (≥ 100 штук), с разными соотношениями объемов пузырька воздуха и тела и из них выбирать такие, которые обладают требуемой плотностью.

При массовых анализах плотности минералов достаточно иметь набор реперов с интервалами плотности $\sim 0,03 \text{ г/см}^3$. Поэтому при исследовании минералов, например, в области от $\sim 2,4 \text{ г/см}^3$ до $\sim 3 \text{ г/см}^3$ требуется заготовить примерно 20 реперов. Часто удобно и даже необходимо вводить в прибор не один, а несколько реперов. Если реперы не имеют номера, то, чтобы не перепутать их, желательно смежные реперы делать разной конструкции (разных размеров, разные длины и диаметры платиновой проволоочки, разные минералы и их размеры и т. д.).

Калибровка репера состоит в том, что подгоняют его плотность к требуемой величине (или подбирают репер с требуемой плотностью) и определяют значение его средней плотности. Последнее выполняют одним из наиболее точных методов — флотационным, комбинацией поплавкового метода с гидростатическим взвешиванием (Спраерен, 1959; Море, 1961), или пикнометрическим методом, а можно и непосредственно в градиентной трубке (см. «Измерение плотности отдельных зерен минералов»). При определении плотности репера в градиентной трубке необходимо знать ее градуировку (зависимости температуры от уровня в трубке) и термический коэффициент объемного расширения рабочей жидкости. Кроме того, измеряют плотность рабочей жидкости при температуре, близкой к температуре на равновесном уровне репера в трубке. Несоответствие этих температур учитывают с помощью поправки на термический коэффициент объемного расширения рабочей жидкости. Плотность рабочей жидкости определяют поплавковым, пикнометрическим или дифференциальным пикнометрическим методами. Каждый репер необходимо откалибровать независимо. Для совместимости шкал, основанных на смежных реперах (см. «Измерение в смежных жидкостях», а также «Расчет шкалы плотности»), необходимо проверить соответствие номинальной разности плотности смежных, независимо один от другого откалиброванных реперов, их действительной разности плотностей. Это следует делать на градиентной трубке, так как разность плотностей двух реперов здесь можно измерить с наибольшей точностью. Отметим еще, что в комплекте реперов могут быть «опорные реперы», плотность которых определяют наиболее тщательно, и реперы, плотность которых определяют относительно опорных реперов: разность плотности репера и опорного репера в пределах до $\sim 0,03 \text{ г/см}^3$ можно определить на градиентной трубке значительно быстрее, легче и с большей точностью, чем его плотность. Правда, при использовании реперов, откалиброванных лишь относительно опорных реперов, увеличивается вероятность систематических ошибок.

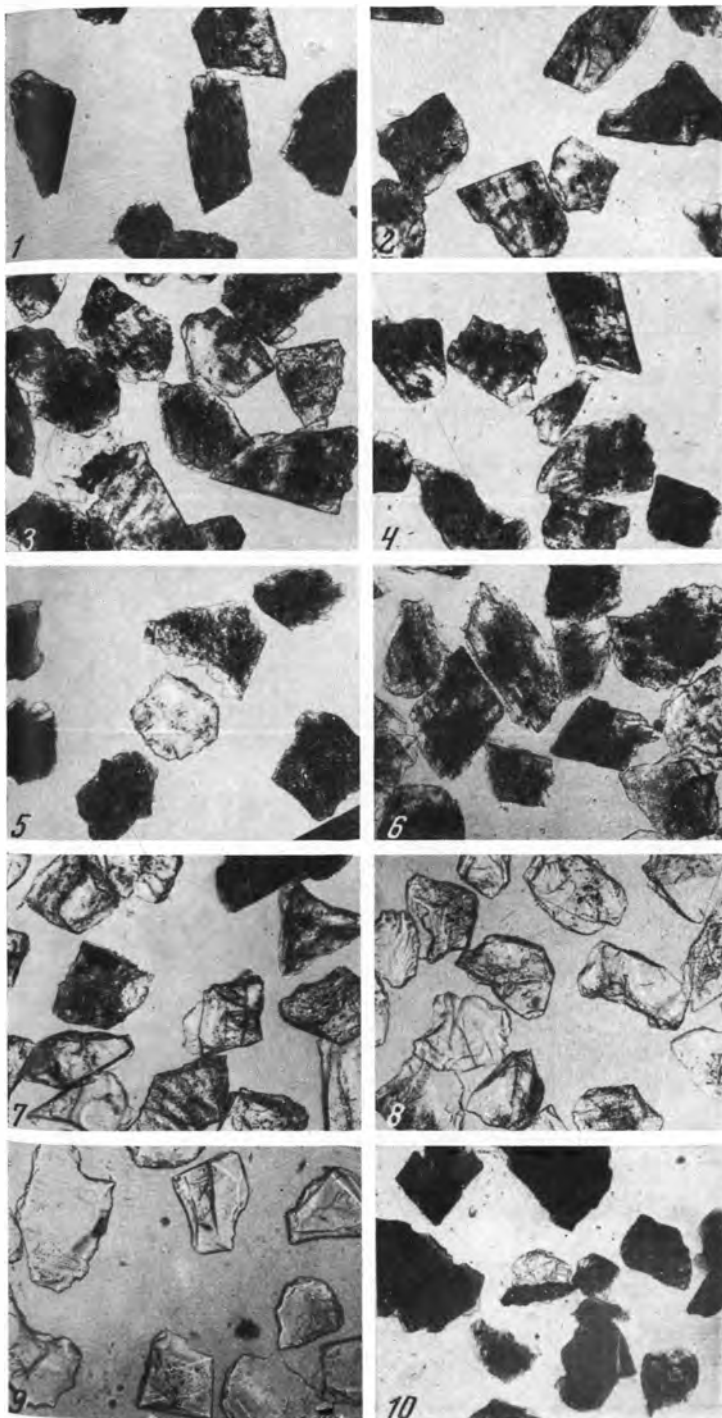
ЛИТЕРАТУРА

- Александров Б. П., Андреев Г. А. Влияние примесей на плотность монокристаллов LiF.— Физика твердого тела, 1961а, 3, № 8.
- Александров Б. П., Андреев Г. А. Образование примеси (ОН⁻) в процессе выращивания кристаллов LiF из расплава.— Физика твердого тела, 1961б, 3, № 9.
- Александров Б. П., Андреев Г. А., Борисов С. А., Иванов И. А. Повышение точности и быстроты флотационного определения плотности монокристаллов.— Заводская лабор., 1962, 28, № 7.
- Андреев Г. А. О влиянии примесей кислородсодержащих анионов на плотность монокристаллов NaCl и KCl.— Физика твердого тела, 1965, 7, № 1.
- Андреев Г. А., Александров Б. П. Флотационное исследование распределения примесей однозарядных ионов при выращивании монокристаллов NaCl.— Физика твердого тела, 1965, 7, № 1.
- Анфинсен К. Определение концентрации дейтерия в градиентной трубке. В кн. «Получение и определение меченых атомов». М., ИЛ, 1948.
- Баранов В. В. Конструкция гравитационной градиентной трубки с использованием полупроводниковых приборов. В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., Изд-во «Наука», 1966.
- Бергер Г. С., Ефимов И. А. Методы выделения мономинеральных фракций.— Труды Казах. научно-исслед. ин-та мин. сырья, 1961, вып. 4.
- Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. М., ИЛ, 1949.
- Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Изд. 2-е. М., Госгеолтехиздат, 1956.
- Бонштедт Э. М. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Бродский А. И. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Василенко М. М. Определение удельного веса твердых тел по микронавескам.— Заводская лабор., 1960, 25, № 10.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953.
- Гербер Р. И., Поляков Л. М. Изменение плотности при пластическом сжатии кристаллов.— Физика твердого тела, 1965, 7, № 1.
- Давидич С. И., Еременко Т. К. Методика работы с жидкостью Клеричи по повышенного удельного веса.— Разведка и охрана недр, 1964, № 9.
- Длин А. М. Математическая статистика в технике. Изд. 3-е. М., Изд-во «Советская наука», 1958.
- Ерофеева Е. А. Методика определения удельного веса минералов по скорости падения минеральных частиц в вязкой среде.— Разведка и охрана недр, 1959, № 2.
- Каменцев И. Е., Прияткин А. А. Изменение параметров элементарной ячейки кварца в зависимости от условий его образования в различных магматических породах Большого Хингана. В сб. «Рентгенография минерального сырья», вып. 3. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Карюкина В. Н. Усовершенствование метода определения удельного веса минералов из микронавесок.— Бюлл. научно-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1960, № 2 (26).
- Кац М. Я. Изотопный анализ воды. Канд. дисс. М., 1948.
- Кац М. Я. Флотационный метод измерения удельного веса отдельных зерен минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 10.
- Кац М. Я. Градиентная трубка — новый прибор для универсального исследования минералов по удельным весам.— Бюлл. научно-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1962а, № 5—6 (39—40).
- Кац М. Я. Измерение плотности твердых тел с помощью градиентной трубки.— Приборы и техника эксперимента, 1962б, № 1.

- Кац М. Я. Новые методы исследования минералов по их удельным весам. В кн. «Физические методы исследования осадочных пород и минералов». М., Изд-во АН СССР, 1962в.
- Кац М. Я. Разброс статистических характеристик плотности в природных кварцах.— Литология и полезные ископаемые, 1966а, № 3.
- Кац М. Я. Некоторые перспективы исследования минералов в гравитационном и магнитном полях. В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., изд-во «Наука», 1966б.
- Кац М. Я., Баранов В. В. Градиентная трубка без ультратермостатов и перспективы ее использования в минералогических исследованиях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 9.
- Кац М. Я., Беляева Л. В. Некоторые физико-химические константы тяжелых жидкостей, используемых при исследовании минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 3.
- Кац М. Я., Лаптева Ф. С. Изотопный анализ воды.— Аналит. химия, 1959, 14, № 2.
- Кац М. Я., Муравьев В. И. Плотность аутигенного кварца, ортоклаза и мусковита и их высокотемпературных модификаций. В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., изд-во «Наука», 1966.
- Кац М. Я., Шутов В. Д. Удельный вес обломочных зерен кварца и его использование в качестве корреляционного признака песчаных пород.— Литология и полезные ископаемые, 1963, № 1.
- Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород (петрофизика). М., Гостоптехиздат, 1962.
- Константинов Б. П., Байков Ю. М., Рыскин Г. Я. Флотационный метод измерения коэффициента сжимаемости твердых тел и жидкостей.— Физика твердых тел, 1959, 1, № 6.
- Константинов Б. П., Ефремов З. Н., Рыскин Г. Я. Измерение коэффициентов расширения NaCl, LiF, KCl, KBr флотационным методом. Ж. техн. физики. 1958, 28, № 8.
- Константинов Б. П., Рылов В. С. Разделение изотопов калия методом испарения из расплава в вакууме. Техн. физика, 1959, 29, № 6.
- Константинов Б. П., Рыскин Г. Я. Флотационный метод измерения коэффициентов объемного расширения кристаллов.— Докл. АН СССР, 1956, 108, № 3.
- Копченова Е. В. Минералогический анализ шлихов. М., Госгеолиздат, 1951.
- Копченова Е. В. Методика минералогического анализа шлихов. В кн. «Вопросы исследования шлихов». М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д., Александрова В. А. Зависимость минерального состава глин угленосных формаций от условий осадкообразования.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 2.
- Кравцов Я. М., Провоторов В. Н., Сарсадских Н. Н. Определение удельного веса минералов в единичных зернах. В кн. «Материалы по изучению алмазов и алмазосодержащих районов СССР». Л., 1960. (Труды ВСЕГЕИ, вып. 40).
- Кухаренко А. А. Минералогия россыпей. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с англ. М., Физматгиз, 1962.
- Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Механика сплошных сред. Изд. 2-е. М., Госизд-во техн.-теорет. лит-ры, 1954.
- Лебедева С. И., Прохорова Г. Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов из микронавески.— Труды Ин-та минералог., геохим. и кристаллохим. редких элементов АН СССР, 1963, вып. 18.
- Миллер Р. Л., Кан Дж. С. Статистический анализ в геологических науках.— М., Изд-во «Мир», 1965.
- Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961.
- Митропольский А. К. Элементы математической статистики. Л., 1965.
- Море Х. Градиентная колонка.— Приборы для научных исследований, 1961, № 10.
- Муравьев В. И. Аутигенные минералы тектонических брекчий Каратау (Мангышлак).— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 2.
- Описание прибора для экспрессного определения плотности, разработанного в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР и демонстрировавшегося на ВДНХ СССР в павильоне АН СССР в 1962 г. (проспект).
- Пелсмекерс И., Амелинкс С. Простой прибор для сравнительных измерений плотности.— Приборы для научных исследований, 1961, № 7.
- Петерсон Э., Собер Г. Аналитические методы белковой химии. Сборник работ под ред. В. Н. Ореховича. М., ИЛ, 1963.
- Петров В. П. Иммерсионный метод в применении к дробленным породам. М., Госгеолиздат, 1949.
- Полканов Ю. А., Кашкарев И. Ф. Физические свойства минералов титаноциркониевых песков и возможность их использования для решения некоторых генетических вопросов. В кн. «Физические методы исследования минералов осадочных пород». М., изд-во «Наука», 1966.

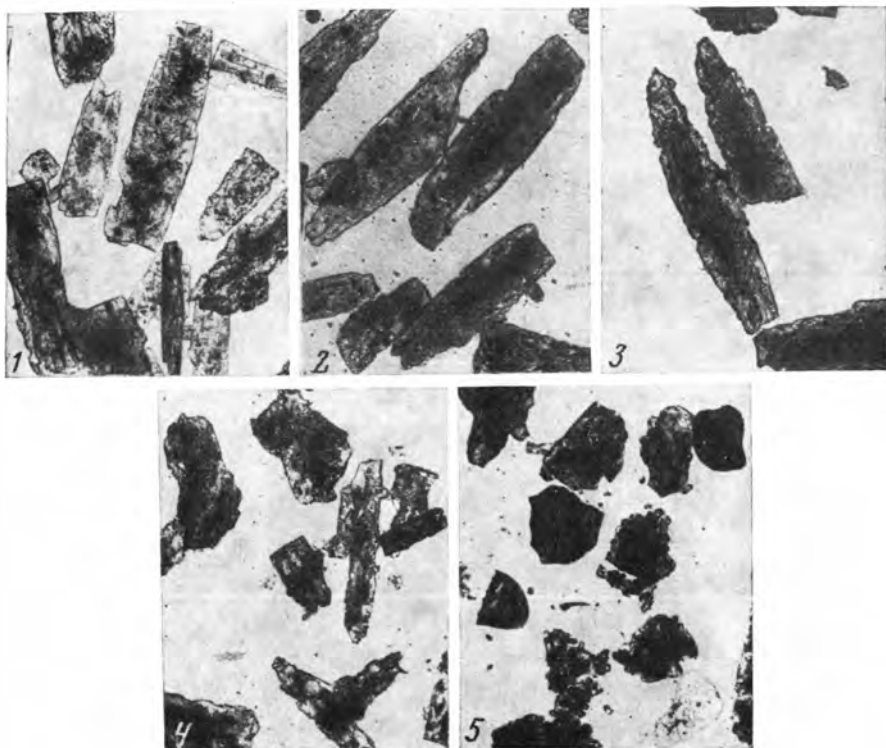
- Поль Р. В. Механика, акустика и учение о теплоте. Пер. с нем. М., Гостехиздат, 1957.
- Руденко Н. И., Василенко М. М. Упрощенный способ определения удельных весов минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1957, 86, вып. 1.
- Тимофеев А. А. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях с помощью небольшого капиллярного сосуда.— Сов. геол., 1944, сб. 3.
- Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Физический практикум. Под ред. В. И. Ивероновой. М., Физматгиз, 1962.
- Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд-во Ленингр. ун-та, 1964.
- Чуев М. Н. Практическое руководство по разделению минералов в тяжелых жидкостях и солях. М., Госгеолтехиздат, 1954.
- Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., Звягинцева Е. Н. и др. Изотопный анализ воды. Изд. 2-ое. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Шутов В. Д. Обломочные полевые шпаты продуктивной толщи Азербайджана и их палеогеографическое значение. Автореф. канд. дисс. М., 1952.
- Шутов В. Д., Дружинин И. П. О фашиально-литологическом контроле в распределении медного оруденения в Джезказгане.— Литология и полезные ископаемые, 1963, № 3.
- Щербак О. В., Карюкина В. Н. Поплавок для экспрессного определения удельных весов жидкостей и минералов.— Бюлл. научно-техн. информ. М-ва геол. и охраны недр СССР, 1963, № 6 (50).
- Batuecas T. The Pykno-X-ray method for determining atomic masses.— Nature, 1950, 165, № 4185.
- Bearden J. A. A determination of e/m from the refraction of X-rays in a diamond prism.— Phys. Rev., 1938, 54, № 9.
- Bell G. A. The measurement of small changes in density in large specimens.— Austral. J. Appl. Sci., 1958, 9.
- Cuttitta F., Meyrowitz R., Levin B. Dimethyl sulfoxide, a new diluent for methylene iodide heavy liquid.— Amer. Mineralogist, 1960, 45, № 5—6.
- Esterman I., Leivo W. J., Stern O. Change in density of potassium chloride upon irradiation with X-rays.— Phys. Rev., 1949, 75, № 4.
- Hackskaylo M., Groetzinger G. Generation of color centre precursors in alkali halides by electrolysis.— Phys. Rev., 1952, 87, № 5.
- Hickling N., Cuttitta F., Meyrowitz R. N. N-dimethylformamide a new diluent for bromoform used as a heavy liquid.— Amer. Mineralogist, 1961, 46, № 11—12.
- Hodgman C. D. Handbook of chemistry and physics. 37th ed., Cleveland, Chemical Rubber Publ. Co., 1955—1956.
- Hutchinson D. A. Atomic weight comparisons from density and X-ray data: fluorine, calcium and carbon.— J. Chem. Phys., 1942a, 10, № 11.
- Hutchinson D. A. Density potassium chloride.— Phys. Rev., 1942b, 62, № 5—6.
- Hutchinson D. A. Molecular weight comparisons from density and X-ray data. The atomic weights of calcium and fluorine.— J. Chem. Phys., 1945, 13, № 10.
- Hutchison D. A. Efficiency of the electrolytic separation of potassium isotopes.— J. Chem. Phys., 1946, 14, № 7.
- Hutchison D. A. The atomic weight of lithium from density and X-ray data.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 4.
- Hutchison D. A., Johnston H. L. Determination of crystal densities by the temperature of flotation, method. Density and lattice constant of lithium fluoride.— J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, № 11.
- Hutchison D. A., Johnston H. L. The atomic weight of fluorine calculated from density and X-ray data.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, № 6.
- Johnston H. L., Hutchison C. A. Efficiency of the electrolytic separation of lithium isotopes.— J. Chem. Phys., 1940, 8, № 12.
- Johnston H. L., Hutchison D. A. The atomic weight of fluorine by combination of crystal density and X-ray data.— Phys. Rev. 1942a, 62, № 1.
- Johnston H. L., Hutchison D. A. Efficiency of the electrolytic separation of chlorine isotopes.— J. Chem. Phys., 1942, 10.
- Irving H. The applications of floating equilibrium to the determination of density.— Sci. progress, 1937, 31, № 124.
- Kobayashi K. Annealing of irradiation effects in sodium chloride irradiated with high-energy protons.— Phys. Rev., 1956, 102, № 2.
- Kobayashi K. Density change of sodium chloride produced by proton irradiation and its thermal annealing.— Phys. Rev., 1957, 107, № 1.
- Köhler J. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz.— Z. Phys., 1932, 78.
- Kuhlmann-Wilsdorf D., Sezaki K. Improved method for the experimental determination of smallest density changes.— Rev. Scient. Instrum., 1963a, 34, № 1.
- Kuhlmann-Wilsdorf D., Sezaki K. Precision density measurements as a tool

- for the investigation of point defects.—Proceedings of the International Conference on Crystal Lattice Defects, 1962. J. Phys. Soc. Japan, 1963, 18, Suppl. 3.
- Leivo W. J., Smoluchowski R. X-ray coloring of 400-mev proton-irradiated KCl.—Phys. Rev., 1954, 93, № 6.
- Lewis G. N., MacDonald R. T. The separation of lithium isotopes.—Proc. Amer. Chem. Soc., 1936, 58.
- Meyrowitz R., Cuttitta F., Levin B. N. N-dimethylformamide, a new diluent for methylene iodide heavy liquid.—Amer. Mineralogist, 1960, 45, № 11—12.
- Meyrowitz R., Cuttitta F., Hickling N. A new diluent for bromoform in heavy liquid separation of minerals.—Amer. Mineralogist, 1959, 44, № 7—8.
- Oster G. Density gradients.—Scient. Amer., 1965, No 8.
- Retgers I. W. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von in wasserlöslichen Salzen.—Z. Phys. Chem., 1889, 3—4.
- Spaepen S. Precise density measurements of dense solids by combination of float method with hydrostatic weighting.—Rev. Scient. Instrum., 1959, 30, № 3.
- Spangenberg K. Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide.—Z. Kristallogr., 1922, 57.
- Straumanis M. E. Density determination by a modified suspension method; X-ray molecular weight and soundness of sodium chloride.—Amer. Mineralogist, 1953, 38, № 7—8.
- Straumanis M. E., Amstutz G. C., Chan S. Lattice parameters and expansion coefficients of FeS₂ (natural and synthetic) and of CoS₂.—Amer. Mineralogist, 1964, 49, № 1—2.
- Vaughan W. H., Leivo W. J., Smoluchowski R. Density and hardness changes produced by plastic deformations in KCl crystals.—Phys. Rev., 1958, 110, № 3.
- Wulff P., Heigl A. Methodisches zur Dichtebestimmung fester Stoffe, insbesondere anorganischer Salze.—Z. Phys. Chem., 1931, Abt. 153-A.



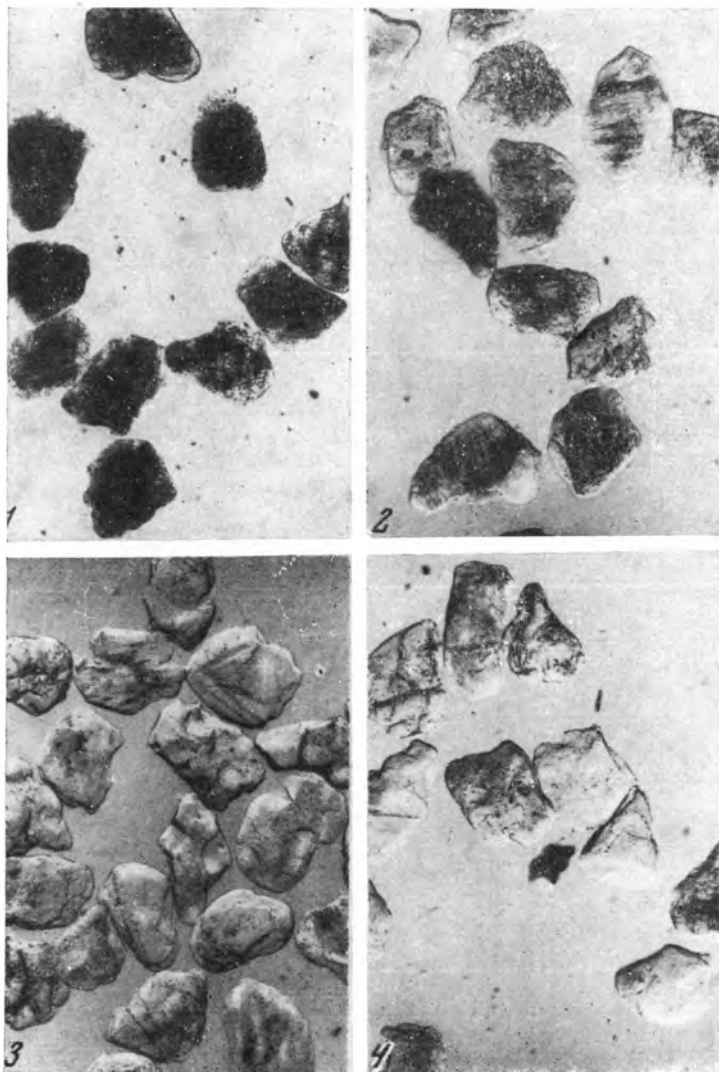
Зерна разных фракций гранита (обр. 1000, Приморье), выделенные на гравитационной градиентной трубке в заданных интервалах плотности. Увел. 40

1 — фракция I, $\rho < 2,533 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз, сильно пелитизирован, непрозрачен; 2 — фракция II, $2,533 < \rho < 2,543 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз, пелитизирован, но заметно чище фракции I; 3 — фракция III, $2,543 < \rho < 2,553 \text{ г/см}^3$. Ортоклаза $\sim 90\%$, пелитизирован, близок к фракции II. Олигоклаза $\sim 10\%$, пелитизирован, непрозрачен; 4 — фракция IV, $2,553 < \rho < 2,607 \text{ г/см}^3$. Ортоклаза $\sim 85\%$, пелитизирован, близок к фракции II. Олигоклаза $\sim 15\%$, пелитизирован, непрозрачен; 5 — фракция V, $2,607 < \rho < 2,617 \text{ г/см}^3$. Олигоклаза $\sim 80\%$, пелитизирован, непрозрачен. Ортоклаза $\sim 20\%$, сравнительно чистые зерна, слабо пелитизированы; 6 — фракция VI, $2,617 < \rho < 2,628 \text{ г/см}^3$. Олигоклаз, пелитизирован, заметно чище, чем во фракциях IV и V. Единичные зерна кварца с обилием пузырьковых включений; 7 — фракция VII, $2,628 < \rho < 2,641 \text{ г/см}^3$. Кварц с умеренным количеством пузырьковых включений. Единичные зерна пелитизированного олигоклаза; 8 — фракция VIII, $2,641 < \rho < 2,648 \text{ г/см}^3$. Кварц с небольшим количеством пузырьковых включений, есть идеально чистые зерна кварца; 9 — фракция IX, $2,648 < \rho < 2,668 \text{ г/см}^3$. Кварц с небольшим количеством включений пузырьков и мелких кристалликов циркона и биотита; есть идеально чистые зерна кварца; 10 — фракция X, $\rho > 2,668 \text{ г/см}^3$. Биотит, иногда сростки биотита с кварцем



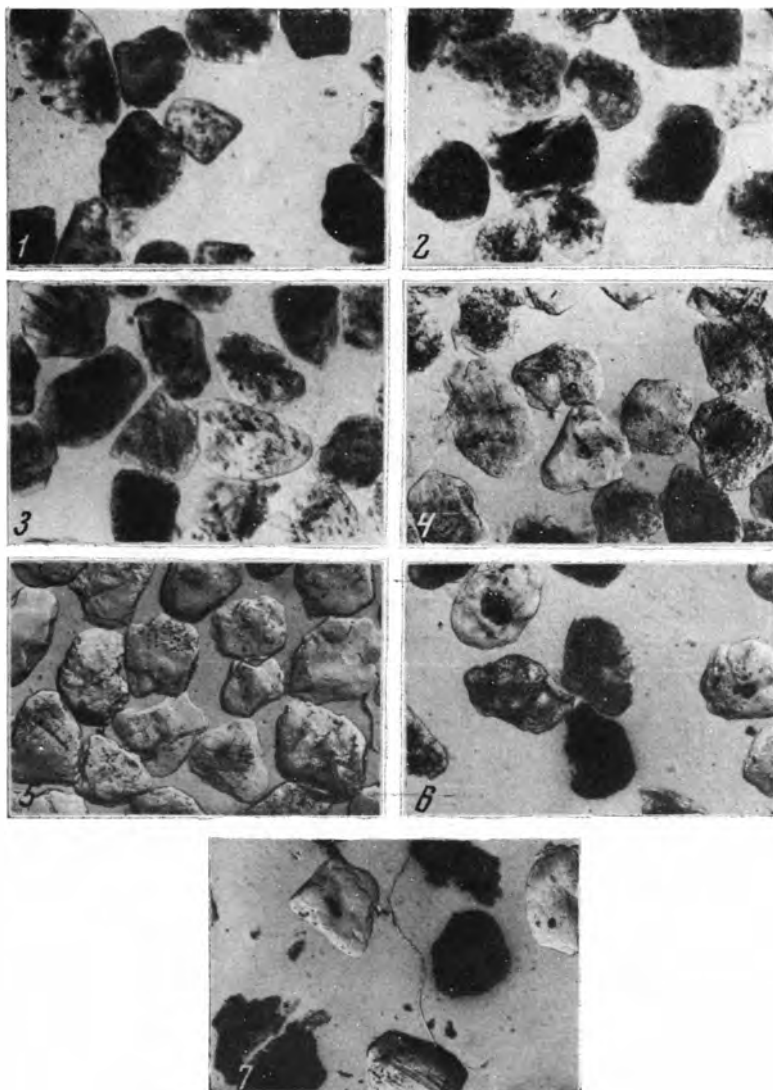
Зерна разных фракций аутигенного ортоклаза (обр. 330/61, известковые тектонические брекчии п-ва Мангышлак), выделенные на гравитационной градиентной трубке в заданных интервалах плотности. Увел. 40

1 — фракция I, $\rho < 2,552 \text{ г/см}^3$. Сравнительно чистый ортоклаз, небольшое количество включений альбита; 2 — фракция II, $2,552 < \rho < 2,558 \text{ г/см}^3$. Сравнительно чистый ортоклаз, увеличивается количество и размер включений зерен альбита; 3 — фракция III, $2,558 < \rho < 2,571 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз с большим количеством включений альбита; есть также включения мелких кристалликов турмалина; 4 — фракция IV, $2,571 < \rho < 2,587 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз, переполненный кристалликами альбита; есть также включения пирита и турмалина; 5 — фракция V, $\rho > 2,587 \text{ г/см}^3$. Сrostки ортоклаза и альбита с включениями пирита; зерна пирита



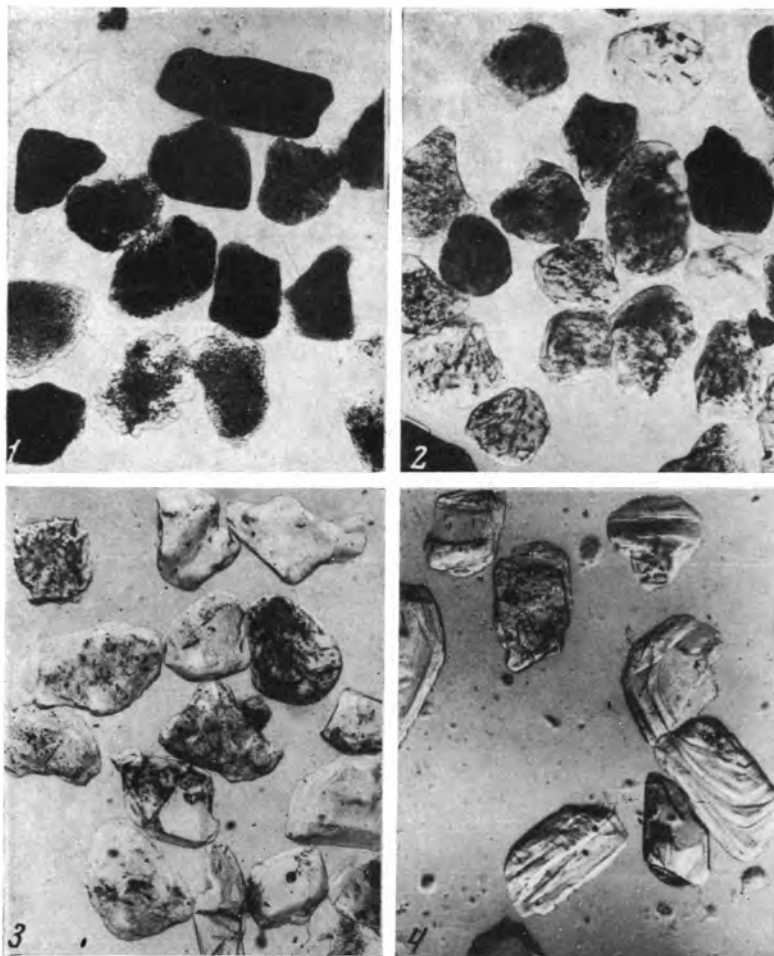
Зерна разных фракций кварцевого песка (обр 52а, тортонский ярус юго-западной части Русской платформы, район Львова), выделенные на гравитационной градиентной трубке в указанных интервалах плотности. Увел. 40

1 — фракция I, $\rho < 2,630 \text{ г/см}^3$. Непрозрачный и полупрозрачный кварц; 2 — фракция II, $2,630 < \rho < 2,639 \text{ г/см}^3$. Полупрозрачный кварц. Есть зерна с крупными включениями пузырьков газа и жидкости; 3 — фракция III, $2,639 < \rho < 2,649 \text{ г/см}^3$. Прозрачный кварц с единичными точечными включениями; фракция пика; 4 — фракция IV, $\rho > 2,649 \text{ г/см}^3$. Кварца с крупными включениями тяжелых минералов (гранат, циркон, турмалин) $\sim 80\%$. Прозрачного кварца $\sim 20\%$



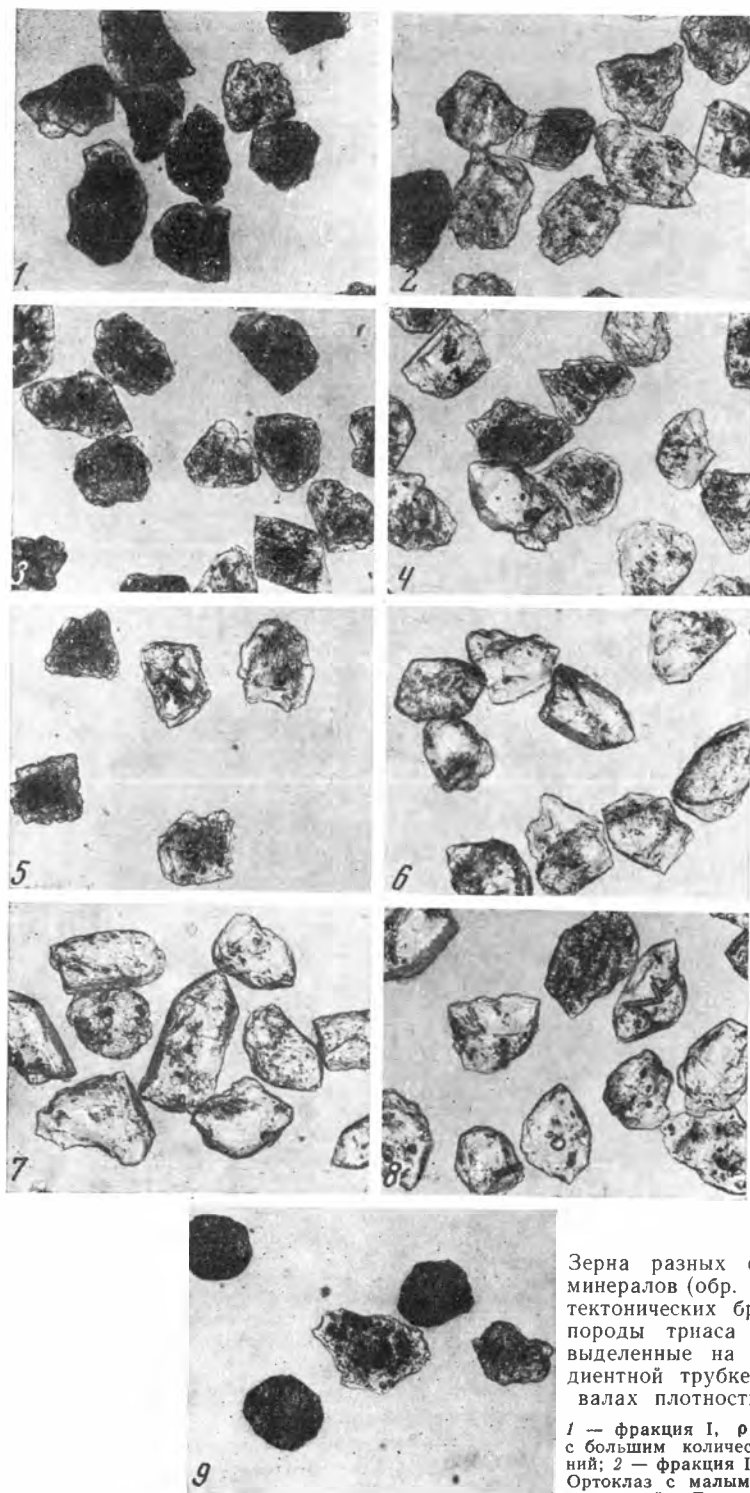
Зерна разных фракций кварцевого песка (обр. 61а, тортонский ярус юго-западной части Русской платформы, из Предкарпатского прогиба в районе Львова), выделенные на гравитационной градиентной трубке в заданных интервалах плотности. Увел. 40

1 — фракция I, $\rho < 2,612 \text{ г/см}^3$. Непрозрачного кварца $\sim 25\%$, ортоклаза $\sim 48\%$, кислого олигоклаза $\sim 3\%$, альбита $\sim 1\%$, обломков кремнистых сланцев $\sim 23\%$; 2 — фракция II, $2,612 < \rho < 2,622 \text{ г/см}^3$. Непрозрачного кварца $\sim 99\%$. Единичные зерна сростков кварца с кремнистыми агрегатами, разрушенного кислого олигоклаза и разрушенного альбита; 3 — фракция III, $2,622 < \rho < 2,631 \text{ г/см}^3$. Непрозрачный и полупрозрачный кварц. Единичные зерна свежего кислого олигоклаза; 4 — фракция IV, $2,631 < \rho < 2,640 \text{ г/см}^3$. Полупрозрачный кварц. Есть прозрачные зерна с крупными включениями пузырьков жидкости и газа и точечно-струйчатыми включениями углистой органики; 5 — фракция V, $2,640 < \rho < 2,649 \text{ г/см}^3$. Прозрачный кварц с единичными точечными включениями, фракция пика; 6 — фракция VI, $2,649 < \rho < 2,659 \text{ г/см}^3$. Кварца с крупными включениями тяжелых минералов (рутил, гранат, циркон) $\sim 50\%$. Прозрачного кварца $\sim 10\%$, кварцито-видных агрегатов с рассеянными включениями $\sim 30\%$, кремнистых ожелезненных сланцев $\sim 10\%$; 7 — фракция VII, $\rho > 2,659 \text{ г/см}^3$. Кварца с очень крупными включениями циркона и рудного минерала $\sim 40\%$, ожелезненной породы $\sim 30\%$, мусковита $\sim 10\%$, тяжелого минерала (?) $\sim 20\%$



Зерна разных фракций кварцевого песка (обр. 2нк/50, плиocen Апшеронского полуострова), выделенные на гравитационной градиентной трубке в заданных интервалах плотности. Увел. 40.

1 — фракция I, $\rho < 2,622 \text{ г/см}^3$. Непрозрачный кварц с обилием углистых включений; 2 — фракция II, $2,622 < \rho < 2,638 \text{ г/см}^3$. Непрозрачного кварца $\sim 10\%$, полупрозрачного кварца с точечными углистыми и газово-жидкостными включениями $\sim 90\%$; 3 — фракция III, $2,638 < \rho < 2,650 \text{ г/см}^3$. Прозрачный кварц с единичными точечными включениями; 4 — фракция IV, $\rho > 2,650 \text{ г/см}^3$. Кварца с точечными включениями $\sim 75\%$, свежего основного плагиоклаза (основного андезина) $\sim 25\%$



Зерна разных фракций аутигенных минералов (обр. 331/61, измененные в тектонических брекчиях карбонатные породы триаса п-ова Мангышлак), выделенные на гравитационной градиентной трубке в заданных интервалах плотности. Увел. 40.

1 — фракция I, $\rho < 2,536 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз с большим количеством углистых включений; 2 — фракция II, $2,536 < \rho < 2,559 \text{ г/см}^3$. Ортоклаз с малым количеством углистых включений. Единичные зерна кварца с большим количеством углистых включений; 3 — фракция III, $2,559 < \rho < 2,609 \text{ г/см}^3$.

Альбит с очень большим количеством углистых включений; 4 — фракция IV, $2,609 < \rho < 2,627 \text{ г/см}^3$. Альбит с относительно небольшим количеством углистых включений $\sim 80\%$, кварца в сростках с альбитом и с углистыми включениями $\sim 20\%$; 5 — фракция V, $2,627 < \rho < 2,639 \text{ г/см}^3$. Кварц с большим количеством углистых включений; 6 — фракция VI, $2,639 < \rho < 2,649 \text{ г/см}^3$. Кварц с небольшим количеством включений мелких кристалликов альбита и углистого вещества; 7 — фракция VII, $2,649 < \rho < 2,655 \text{ г/см}^3$. Кварц с включениями мелких кристалликов турмалина и альбита; 8 — фракция VIII, $2,655 < \rho < 2,664 \text{ г/см}^3$. Кварц с включениями более крупных кристалликов турмалина, рутила и редко пирита; 9 — фракция IX, $\rho > 2,664 \text{ г/см}^3$. Пирит. Кварц с крупными включениями пирита.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	5
Введение	7
Физико-химические константы тяжелых жидкостей, используемых при исследовании минералов в гравитационном поле	11
Определение плотности минералов	33
Общие замечания	33
Флотационный метод	35
Развитие методов флотации	35
Метод интерполяции к нулевой скорости движения	38
Метод гравитационной градиентной трубки	44
Принцип метода	44
Конструкции гравитационных градиентных трубок	45
Анализ закономерностей движения зерен в гравитационной градиентной трубке	54
Измерение плотности отдельных зерен минералов	62
Определение гистограмм распределения по плотности зерен исследуемого образца	65
Расчет статистических характеристик гистограмм	78
Методы оценки	88
Контрольные опыты	91
Дифференциальный пикнометрический метод	100
Метод гидростатического взвешивания	105
Разделение минералов по плотности при $\rho \leq 4 \text{ г/см}^3$ на градиентной трубке	108
Разделение минералов в заданных интервалах плотности. Необходимые условия для выделения из смеси мономинеральных фракций	108
Техника разделения минералов на гравитационных градиентных трубках	109
Разделение поликомпонентных образцов	111
Разделение мономинеральных образцов	114
Разделение образцов одного минерального вида, но различного генезиса	116
Разделение малого числа зерен	117
Предельные интервалы выделяемых фракций по шкале плотности	118
Детальное исследование плотности минералов — один из методов изучения процессов формирования и изменения горных пород	120
Общие замечания	120
Установление разброса статистических характеристик плотности данного минерала различного генезиса	122
Вариации плотности обломочных зерен кварца из песчаных пород различного генезиса	126
Вариации плотности кварца из магматогенных пород различного генезиса	132
Вариации плотности некоторых аутигенных минералов и их высокотемпературных аналогов	134
Точное исследование плотности граувакковых песчаников — один из методов детального изучения	138
Результаты измерений плотности и их интерпретация	140
Перераспределение по породе некоторых соединений и элементов в процессе ее эпигенетической перекристаллизации	148
Приложение	150
Градуировка гравитационной градиентной трубки	150
Расчет шкалы плотности гравитационной градиентной трубки	151
Конструкции и градуировка реперов	155
Литература	157
Таблицы I—VI	161—166

CONTENTS

Preface	5
Introduction	7
Physico-chemical constants of a number of heavy liquids used for the mineral research in a gravitational field	11
Determination of mineral density	33
General remarks	33
Flotation method	35
Development of flotation methods	35
Interpolation method to the zero movement speed	38
Method of gravitational gradient tube	44
The principle of the method	44
Constructions of gravitational gradient tubes	45
Analysis of the laws of the grain movement in a gravitational tube	54
Measurement of the density of single mineral grains	62
Determination of the distribution histograms according to the grain density of the examined sample	65
Estimation of the statistical characteristics of the histograms	78
Estimation methods	88
Control tests	91
Differential picnometric method	100
Method of hydrostatic weighing	105
Separation of the minerals according to density at $\rho \approx 4 \text{ g/cm}^3$ on the gradient tube	108
Separation of the minerals in the given density intervals. The necessary conditions for the separation of monomineral fractions from the mixture of minerals	108
Technique of mineral separation on gravitational gradient tubes	109
Separation of policomponent samples	111
Separation of monomineral samples	114
Separation of samples of certain mineral variety with different genesis	116
Separation of small number of grains	117
Limit intervals on the density scale of the separated fractions	118
Detailed research of the mineral density — one of the methods for studying of formation and transformation processes in rocks	120
General remarks	120
Determination of scattering of statistical characteristics of density for a given mineral with different genesis	122
Density variations of broken quartz grains from sandy rocks with different genesis	126
Density variations of quartz from magmatogenic rocks with different genesis	132
Density variations of some autigenic minerals and their high-temperature analogues	134
A precise investigation of gray wacke sandstones — one of the methods for their detailed study	138
The results of the density measurements and their interpretation	140
Redistribution according to the rock of some compounds and elements in the process of its epigenetic recrystallization	148
Appendix	150
Graduation of the gravitational gradient tube	150
The calculation of the scale of density of the gravitational gradient tube	151
Construction and calibration of bench-marks of density	155
Bibliography	157
Explanation of plates and plates	161—166

Моисей Яковлевич Кац

Новые методы исследования минералов в гравитационном поле

Труды ГИН, вып. 158

Утверждено к печати Геологическим институтом АН СССР

Редактор издательства *И. М. Симанович*. Технический редактор *И. Н. Дорохина*

Сдано в набор 10/V 1966 г. Подписано к печати 8/IX 1966 г. Формат 70×109¹⁶/₁₆
 Печ. л. 10+0,5 печ. л. на мелов. бум. Усл. печ. л. 14,7. Уч.-изд. л. 14,2 (13,7+0,5 вкл.)
 Тираж 1350 экз. Т-11963 Изд. № 1041 Тип. зак. 865 Цена 87 коп.

Издательство «Наука», Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография изд-ва «Наука», Москва, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
10	6 сн.	$\geq 0,001 \text{ г/см}^3$	$\leq 0,001 \text{ г/см}^3$
16	3 св.	(15—17°C)	(15—70°C)
27	Табл. 8, колонка 5 слева, 6 сн.	3 264	3,254
45	10 сн.	рис. 38	рис. 39
59	13 св.	рис. 11	рис. 8
59	13 сн.	R_L	R_e
74	Табл. 24, колонки 4 и 7, 5 сн.	7	6
82	23 сн.	$M_o = \text{г/см}^3$	$M_o = 2,638 \text{ г/см}^3$
82	16 сн.	Табл. 25	Табл. 17
108	11 св.	$\leq 0,04 \text{ г/см}^3$	$\geq 0,04 \text{ г/см}^3$
122	2 св.	($\rho \geq \text{г/см}^3$)	($\rho \leq 4 \text{ г/см}^3$)

К а д М. Я. Новые методы исследования минералов . . .

