

Г. А. ИЛЬИНСКИЙ



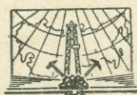
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПЛОТНОСТИ
МИНЕРАЛОВ**

Г. А. ИЛЬИНСКИЙ

549.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПЛОТНОСТИ
МИНЕРАЛОВ

12/18



ЛЕНИНГРАД
«НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1975



ИЛЬИНСКИЙ Г. А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ. Л., «НЕДРА», 1975. 119 с.

Руководство по определению плотности минералов содержит наряду с необходимыми общими вопросами детальную характеристику наиболее распространенных методов. Рассмотрены методы: гидростатический, пикнометрический и объемные, а также способы определения плотности уравниванием минералов в тяжелых жидкостях. Вместе с общими схемами даны методические указания по практическому применению тех или иных способов. Особо рассмотрены методы определения плотности жидкостей. В приложении даны диапазоны значений плотности для наиболее распространенных минералов.

Книга предназначена для минералогов, геохимиков, петрографов и других специалистов, изучающих как отдельные минералы, так и вещественный состав горных пород и руд; она может быть использована также студентами геологических факультетов. Предлагаемое руководство содержит все необходимые сведения для самостоятельного освоения этого метода минералогических исследований.

Табл. 23, ил. 15, прил. 4, список лит. 87 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Плотность является одним из важнейших свойств любого минерала и тесно взаимосвязана с другими его особенностями. Это свойство используют для диагностики каждого минерального вида как твердой фазы определенного химического состава и внутреннего строения, а также для характеристики отдельного минерального зерна или группы зерен, объединенных не только сходством состава, но и одинаковыми условиями образования.

Как известно, плотностью принято называть величину, характеризующую массу единицы объема тела, т. е. плотность представляет собой отношение массы тела (минерала) к его объему. Измерение массы не вызывает затруднений и проводится с достаточно большой точностью путем взвешивания; разнообразие же способов определения плотности связано, как правило, с методикой измерения объема исследуемой пробы.

Необходимо отметить, что до недавнего времени в минералогической литературе традиционно сохранялось понятие об удельном весе (весе единицы объема), хотя все методы его определения фактически дают значение плотности, и поэтому приводимые в справочниках данные есть плотность [4, 10, 24, 28, 41, 42, 43, 79].

Выбор того или иного способа определения плотности зависит от ряда причин: количества вещества и его чистоты (что немаловажно при минералогических исследованиях), точности, необходимой для решения поставленной задачи. Одни методы пригодны лишь для оценки среднего значения плотности, другие же дают возможность установить распределение зерен в интервале варьирования по величине плотности. Учитывают также реальные возможности того или иного метода и диапазон изменения плотности исследуемого минерала.

Определенная с высокой точностью плотность минерала, для которого известны химический состав, местонахождение и парагенезис, является константой, которая никогда не теряет своей научной ценности. Поэтому при измерении плотности весьма важно полнее описывать объект изучения, тщательно контролировать чистоту пробы минерала и всегда указывать условия, при которых выполнены исследования.

Среди геологов-минералогов и других специалистов по изучению минералов, руд и горных пород очень популярно руководство

Э. М. Бонштедт-Куплетской [10]. Эта книга сохранила свою ценность и по настоящее время, но, изданная в 1951 г., она стала библиографической редкостью. Кроме того, за истекшее время появился ряд новых методов и усовершенствованных способов определения плотности минералов. Все это и вызвало необходимость предложить вниманию читателей новое методическое пособие.

Данная работа выполнена на кафедре минералогии Ленинградского государственного университета, коллективу которой автор признателен за постоянную помощь и поддержку. Особенно благодарен автор сотрудникам кафедры В. В. Гордиенко, М. Д. Евдокимову, Л. Я. Крыловой, В. В. Тишкиной, принимавшим активное участие в отработке и проверке различных методов определения плотности минералов и давшим много ценных советов. Совместно с Л. Я. Крыловой написан раздел о термоградиентном методе определения плотности.

Опыт обучения студентов позволил автору изучить наиболее часто встречающиеся ошибки и дал право подробнее остановиться на тех вопросах методики, которые на первый взгляд кажутся очевидными и поэтому нередко вообще не принимаются во внимание.

Предлагаемое методическое руководство по определению плотности минералов не может быть лишено недостатков или неточностей. Автор с благодарностью примет во внимание все пожелания и замечания, направленные на улучшение содержания этого пособия.

ПЛОТНОСТЬ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Плотность минералов изменяется от величин, близких к 1, до 23 г/см^3 (для металлов группы платины). Больше половины всех минералов, в том числе почти все породообразующие, имеют плотность от 2 до 4 г/см^3 . Еще одна треть минералов, часто содержащих элементы с большой атомной массой, имеет плотность от 4 до 8 г/см^3 (табл. 1). Число минералов с очень высокой плотностью, так же как и с весьма низкой, незначительно.

Плотность как физическое свойство минералов

Плотность кристаллических веществ, к которым относятся и почти все минералы, зависит, как известно, от их химического состава и закономерностей внутреннего строения. Примерами взаимосвязи между плотностью и структурой минералов могут служить любые полиморфные модификации: алмаз (плотность $3,51 \text{ г/см}^3$) и графит (2,23); арагонит (2,947), кальцит (2,710) и фатерит (2,645); пирит (5,013) и марказит (4,875); α -кварц (2,65) и β -кварц (2,51) и многие другие [7, 59, 70]. При одинаковом химическом составе на плотность оказывают влияние межатомные расстояния и координационные числа, часто зависящие от характера химической связи, а при прочих равных условиях — и взаимное расположение групп атомов в разных полиморфных модификациях.

Влияние химического состава минералов на их плотность неоднозначно: в изоструктурных минералах и изоморфных рядах минералообразующий элемент с большей атомной массой увеличивает плотность, а элемент с большим ионным радиусом уменьшает ее. Влияние ионного радиуса более существенно при одинаковой относительной величине изменения обеих характеристик [67].

В группе тригональных карбонатов, например, при катионах близкого ионного радиуса плотность возрастает пропорционально увеличению их атомной массы. При близкой же атомной массе катионов изменение плотности сопоставляемых минералов обусловлено различиями в ионных радиусах [7, 59, 70].

В силу периодического изменения свойств элементов на плотность содержащих их минералов при изоморфных замещениях обычно одновременно, но в разной степени влияют и атомные массы, и ионные радиусы.

Распределение минералов по плотности

| Классификационные группировки | Интервалы значений плотности, г/см ³ | | | | | | | | | | | | | | Всего | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|------|-------|-------|-------|-------|------|
| | < 2 | 2-2,5 | 2,5-3 | 3-3,5 | 3,5-4 | 4-4,5 | 4,5-5 | 5-6 | 6-7 | 7-8 | 8-9 | 9-10 | 10-12 | 12-15 | | 15-18 | > 18 |
| Одноэлементные минералы, карбиды и пр. | 1 | 2 | — | 1 | 1 | — | 1 | 2 | 2 | 5 | 5 | 3 | 3 | 6 | 5 | 4 | 41 |
| Простые и двойные сульфиды | — | — | 1 | 1 | 2 | 7 | 12 | 9 | 8 | 13 | 14 | 3 | 1 | — | — | — | 71 |
| Сульфосоли и персульфиды | — | — | — | 1 | — | 7 | 13 | 31 | 37 | 13 | — | — | 1 | — | — | — | 103 |
| Простые и сложные окислы | 1 | 4 | 2 | 2 | 7 | 10 | 18 | 21 | 8 | 5 | 4 | 6 | — | — | — | — | 91 |
| Гидроокислы | 1 | 10 | 3 | 5 | 1 | 6 | 2 | 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | 30 |
| Силикаты: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| островного строения | — | — | 9 | 42 | 24 | 15 | 8 | 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | 101 |
| кольцевого строения | — | 1 | 7 | 3 | 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 14 |
| цепочечного и ленточного строения | — | 1 | 17 | 41 | 11 | 3 | — | — | 1 | — | — | — | — | — | — | — | 74 |
| Силикаты и алюмосиликаты слоистого строения | 3 | 12 | 39 | 19 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 73 |
| Алюмосиликаты каркасного строения | 2 | 31 | 26 | 5 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 65 |
| Титанаты, тантало-ниобаты | — | — | — | 1 | 2 | 8 | 14 | 15 | 2 | 4 | 1 | — | — | — | — | — | 47 |
| Хроматы, вольфраматы, молибдаты | — | — | 2 | — | — | 2 | 2 | 4 | 7 | 3 | 3 | — | — | — | — | — | 23 |
| Сульфаты и их аналоги: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| безводные | — | 12 | 14 | 5 | 5 | 2 | 1 | 1 | 3 | — | — | — | — | — | — | — | 43 |
| водные | 26 | 27 | 12 | 3 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 73 |
| Фосфаты и их аналоги: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| безводные | — | — | 11 | 31 | 25 | 22 | 5 | 6 | 8 | 4 | — | — | — | — | — | — | 112 |
| водные | 8 | 16 | 49 | 39 | 13 | 6 | 1 | 1 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | 134 |
| Бораты | — | 12 | 9 | 5 | 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 38 |
| Карбонаты | 6 | 10 | 9 | 5 | 17 | 7 | 2 | 1 | 5 | 1 | — | — | — | — | — | — | 63 |
| Галоидные соединения | 6 | 11 | 20 | 4 | 5 | — | 3 | 11 | 6 | 5 | 2 | — | — | — | — | — | 73 |
| Всего | 62 | 149 | 230 | 213 | 124 | 97 | 82 | 107 | 88 | 53 | 29 | 12 | 8 | 6 | 5 | 4 | 1269 |

| Минерал и его формула | Плотность, г/см ³ | Атомная масса катиона, а. е. м. | Ионный радиус катиона, Å |
|---|---------------------------------|--|--------------------------------|
| Магнезит MgCO ₃ | 3,00 | 24,3 | 0,78 |
| Родохрит MnCO ₃ | 3,70 | 54,9 | 0,91 |
| Сидерит FeCO ₃ | 3,96 | 55,8 | 0,82 |
| Сферокобальтит CoCO ₃ | 4,11 | 58,9 | 0,82 |
| Смитсонит ZnCO ₃ | 4,43 | 65,4 | 0,83 |
| Эпсомит MgSO ₄ · 7H ₂ O | 1,65 | 24,3 | 0,78 |
| Моренозит NiSO ₄ · 7H ₂ O | 1,93 | 58,7 | 0,78 |
| Колумбит FeNb ₂ O ₆ | 5,369 | 92,9 | 0,69 |
| Танталит FeTa ₂ O ₆ | 8,168 | 180,9 | 0,69 |
| Эритрин Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O | 3,18 | 58,9 | 0,82 |
| Аннабергит Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O | 3,23 | 58,7 | 0,78 |
| Трифилит LiMn(PO ₄) | 3,34 | 54,9 | 0,91 |
| Литиофилит LiFe(PO ₄) | 3,58 | 55,8 | 0,82 |

Для изоморфных рядов увеличение (или уменьшение) плотности минералов, как правило, пропорционально изменению химического состава, что и используется при их исследовании. В частности, в ряду альбит — анортит плотность изменяется от 2,611 до 2,752 г/см³ по мере возрастания основности плагиоклаза [23, 75, 77]. Для минералов группы вольфрамита установлено [1, 3], что от гюбнерита к фербериту плотность меняется от 7,25 до 7,60 г/см³ (вычисленные значения) при уменьшении всех величин в природных образцах на 0,10—0,15 г/см³. В ряду форстерит — фаялит плотность увеличивается от 3,20 до 4,35, а от фаялита к тефроиту уменьшается до 4,15 г/см³ [48, 77], что позволяет оценивать составы минералов группы оливина.

При гетеровалентном изоморфизме с образованием дефектных структур плотность понижается пропорционально дефициту атомов (или увеличению «средней валентности» элемента). Наиболее изучен в этом отношении пирротин, плотность которого меняется от 4,755 до 4,533 г/см³ при уменьшении общего содержания железа от 63,28 до 59,70 масс. % [70]. Подобную же закономерность следует ожидать и для минералов группы скуттерудита, хотя на их плотность влияют изоморфные примеси никеля и железа [59, 70].

Плотность минералов находят чаще всего по пробе, состоящей из большого числа мелких или ограниченного количества более крупных зерен. Определенная в этом случае величина характеризует среднее значение плотности. Однако каждое отдельное минеральное зерно, как правило, отличается от ему подобных в той же пробе незначительными отклонениями в химическом составе либо разной степенью неоднородности кристаллической решетки. Причинами небольших различий плотности могут быть зональность состава в кристаллах, присутствие мельчайших твердых или газовой-жидких включений, те или иные дефекты структуры.

Подобные флуктуации достаточно индивидуальны для минеральных зерен и приводят к разбросу значений их плотности в пробе, первоначально принятой за однородную. Измерение с необходимой

точностью плотности отдельных минеральных зерен позволяет оценить однородность пробы по этому свойству, найти среднее значение плотности и вычислить важнейшие параметры ее распределения. Статистические параметры дают возможность оценить ошибки измерения и более полно охарактеризовать плотность проб одного и того же минерала даже при равенстве средних значений, что особенно важно при изучении зональности и выделении генераций минералов.

Примером таких колебаний плотности, кажущихся несущественными, могут служить результаты детального исследования минералов постоянного в первом приближении состава. Для арагонита, например, приводятся значения плотности в интервале от 2,910 до 3,015 г/см³ [23, 70]. Повышение этой величины по сравнению с расчетным значением может быть объяснено изоморфной примесью бария и свинца, а понижение — наличием более легких включений.

Подробно изучены колебания плотности кварца, связанные в первую очередь с изменением концентрации дефектов структуры в зависимости от конкретных условий образования минерала и его полиморфных превращений [34, 39, 56]. Наиболее точные значения плотности α -кварца получены при измерении призм из крупных прозрачных кристаллов: 2,6507 при 15 и 2,6485 г/см³ при 25° С [23]. Кварц из разных пород характеризуется следующими значениями плотности (при определении относительно одного эталона): из эклогитов — 2,640—2,652, гранитов — 2,642—2,645, гидротермальных жил — 2,629—2,644, жил альпийского типа — 2,637—2,641, осадочных пород — 2,635—2,643 г/см³ [36, 39].

Так как на плотность минералов влияют и их структурные особенности, и вариации химического состава, распределение минеральных видов по плотности различно для разных классификационных группировок [7, 9, 84]. Поэтому для отдельных классов или групп минералов рационально применять лишь некоторые, а не любые методы определения плотности, что накладывает известные ограничения на возможные способы и точность изучения этого свойства.

Сведения о плотности минералов помогают при решении многих задач.

1. Диагностика минералов, похожих по другим свойствам.
2. Определение химического состава представителей изоморфных рядов.
3. Выделение мономинеральных фракций.
4. Обогащение руд.
5. Изучение однородности мономинеральных проб.
6. Оценка содержания минерала в биминеральной смеси.
7. Выяснение концентрации дефектов структуры в зернах.
8. Расшифровка структурных особенностей минералов.

По плотности жидкостей в практике минералогических исследований проверяют свойства тяжелых жидкостей и определяют концентрации различных растворов.

Плотность и удельный вес, единицы измерения

Для характеристики количества вещества используют массу и вес, отнесенные к определенному объему. Величина, определяемая массой вещества в единице объема, называется плотностью:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где ρ — плотность*; m — масса; V — объем, выраженные в одной системе единиц.

Удельный вес — это отношение веса вещества к занимаемому им объему:

$$\gamma = \frac{P}{V},$$

где γ — удельный вес; P — вес.

Вес (сила тяжести) связан с массой и ускорением свободного падения g соотношением

$$P = amg,$$

где a — коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора единиц измерения рассматриваемых величин [24, 62].

Аналогично взаимосвязаны плотность и удельный вес:

$$\gamma = \rho g.$$

В одной и той же системе единиц численно они никогда не совпадают. В качестве примера можно привести плотность и удельный вес дистиллированной воды при 4° С и давлении 760 мм рт. ст. в разных системах единиц [4].

| Системы единиц | Плотность | Удельный вес |
|----------------|--|--|
| СИ, МРС | 1000 кг/м ³ | 9806 н/м ³ |
| МКГСС | 102 кгс·сек ² /м ⁴ (102 т. е. м./м ³) | 1000 кгс/м ³ (1 гс/см ³) |
| СГС | 1 г/см ³ | 981 дин/см ³ |

Совпадение численных значений плотности (г/см³ или кг/м³) и удельного веса (гс/см³ или кгс/м³), взятых из разных систем единиц, послужило одной из причин для фактической подмены одного свойства другим [42].

Масса тела как мера инерционных и гравитационных свойств вещества неизменна (как и плотность при сохранении объема), а вес — величина переменная, зависящая от ускорения свободного падения в точке наблюдения. В связи с этим и удельный вес не может считаться справочной величиной [4, 24, 28].

* В физической литературе плотность обозначают буквой ρ , удельный вес — γ ; в минералогической литературе для обоих свойств (фактически для плотности) используют обозначения d или D . Плотность воды часто обозначают Q , а воздуха — λ . Применение разных буквенных символов для обозначения плотности оправданно — расчетные формулы становятся более наглядными.

Сопоставление единиц измерения плотности в разных системах приведено в табл. 2. В большинстве справочников значения плотности даны в граммах на кубический сантиметр (система СГС), при переходе в международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867—61) они должны переводиться в килограммы на кубический метр, т. е. их численные значения увеличиваются в 1000 раз. При научных исследованиях допускается выражение плотности в системе СГС.

Таблица 2

Коэффициенты пропорциональности единиц измерения плотности [4,42]

| Системы единиц | Единицы измерения | кг/м ³ | т. е. м./м ³ | г/см ³ |
|----------------|---------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|
| СИ, МКС | 1 кг/м ³ | 1 | 0,102 | 0,001 |
| МКГСС | 1 т. е. м./м ³ | 9,81 | 1 | 0,00981 |
| СГС | 1 г/см ³ | 1000 | 102 | 1 |

Плотность жидкостей можно измерять также количеством массы вещества в 1 л или 1 мл (внесистемные единицы). Так как 1 мл = = 1,000028 см³, то 1 г/см³ = 0,999972 г/мл; практически эти различия не превышают ошибок измерения в большинстве методов.

Для удельного веса коэффициенты пропорциональности единиц измерения приведены в табл. 3. Напомним, что в качестве единицы силы в системе СИ принят ньютон (н) — сила, сообщающая массе 1 кг ускорение 1 м/сек²; 1 н = 0,101972 кгс ≈ 102 гс; 1 кгс = = 9,80665 ≈ 9,810 н. Из этих соотношений следует: 1 гс/см³ = = 1000 кгс/м³ = 9810 н/м³ и 1 н/м³ = 0,000102 гс/см³.

Таблица 3

Коэффициенты пропорциональности единиц измерения удельного веса [4,24]

| Системы единиц | Единицы измерения | н/м ³ | кгс/м ³ | гс/см ³ | дин/см ³ |
|----------------|-----------------------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| СИ, МКС | 1 н/м ³ | 1 | 0,102 | 0,0001 | 0,1 |
| МКГСС | 1 кгс/м ³ | 9,81 | 1 | 0,001 | 0,981 |
| | 1 гс/см ³ | 9810 | 1000 | 1 | 981 |
| СГС | 1 дин/см ³ | 10 | 1,02 | 0,001 | 1 |

Отношение масс двух тел в одной и той же точке наблюдения равно отношению весов:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_1 g}{m_2 g} = \frac{P_1}{P_2},$$

поэтому взвешиванием находят массу тела, сопоставляя ее с массой гирь [24, 87]. Равные массы при сравнении их взвешиванием имеют одинаковую силу тяжести (вес), если их сопоставление прово-

дится в одной и той же точке наблюдения, а в результаты взвешивания вносятся поправки на объемы сличаемых масс и на плотность окружающей среды [28, 42].

Все типы гирь общего назначения поверяют и подгоняют на основе единой условной плотности материала гирь ($8,0 \text{ г/см}^3$ или $8,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) и условной плотности воздуха $0,0012 \text{ г/см}^3$ (ГОСТ 7328—73). Использование условных плотностей исключает поправки на аэростатическую силу при работе со стандартными гирями из любых материалов [28].

Операция взвешивания на распространенных во всех лабораториях рычажных весах сводится к сравнению масс двух тел (в том числе и составных) в соответствии с законом тяготения. Конечным результатом взвешивания, независимым от места опыта, является значение массы. Поэтому все способы измерения на рычажных весах дают в итоге значения плотности, а не удельного веса. Лишь пружинные весы (динамометры) позволяют непосредственно измерить вес тела, в этом случае для оценки его массы необходимо учитывать ускорение свободного падения в точке наблюдения. И наоборот, по результатам, полученным на рычажных весах, найти значение веса можно лишь по формуле $P = mg$, где g — стандартное значение ускорения силы тяжести, равное $9,80665 \text{ м/сек}^2$.

В любой точке наблюдения вес (удельный вес) зависит от ускорения свободного падения (ускорения силы тяжести), свойственного данной географической широте и превышению над уровнем моря. Масса же любого тела остается постоянной. На территории СССР на высотах до 200 м над ур. м. колебания ускорения свободного падения не превышают $0,3\text{--}0,6\%$ от стандартного значения. Численно сила тяжести уменьшается от полюса к экватору и с возрастанием абсолютной высоты.

Следовательно, укоровившееся в повседневной практике представление об определении веса тела путем взвешивания на рычажных весах ошибочно. Однако в ходе исследований нельзя полностью обойтись без представлений о весе тела как промежуточном результате измерений. В частности, взвешивание тела в воздухе и воде дает несопоставимые результаты из-за различий в аэро- и гидростатической силе, направленной противоположно силе тяжести, хотя масса тела и остается неизменной. Строго говоря, и здесь речь должна идти не о весе, а о массе гирь, уравновешивающих находящееся в воздухе или воде исследуемое тело. При взвешивании пробы на величину, равную массе вытесненной жидкости.

Для упрощения написания формул и схем вычислений все обозначения типа P , P_1 — P_2 , P — $P_{\text{ж}}$ относятся к массе гирь, уравновешивающих какую-либо вспомогательную систему с минералом или без него, а обозначения типа m , $m_{\text{ж}}$, m — $m_{\text{в}}$ — к массе гирь, уравновешивающих пробу (навеску) чистого минерала.

Таким образом, одной из главнейших характеристик однородного вещества является его плотность. При исследовании неоднородного

вещества (например, физической смеси минеральных фаз) определяют среднюю плотность — суммарное значение плотностей отдельных фаз с учетом их фактических количественных соотношений, т. е. с учетом доли каждой фазы. Совершенно иной смысл имеет среднее значение плотности — среднее арифметическое из серии однотипных определений.

Реже используют величину относительной плотности — отношение плотности исследуемого вещества к плотности эталонного (обычно дистиллированной воды). Иногда относительную плотность определяют по отношению масс в одинаковом объеме и рассматривают ее как величину безразмерную [28, 42]. Однако и в подобных случаях расчет ведут по формулам

$$\rho_M = \frac{m_M}{m_\Sigma} \rho_\Sigma \text{ или } \rho_M = \frac{V_\Sigma}{V_M} \rho_\Sigma$$

при равенстве объемов либо масс, а искомая величина и здесь имеет размерность эталона.

Относительная плотность воды (отношение плотности при температуре опыта к максимальной плотности, принимаемой за единицу) используется для приведения полученных результатов измерения к стандартным условиям. Численно относительная плотность воды и ее абсолютная плотность совпадают.

При изучении пористых и рыхлых пород определение плотности должно проводиться с учетом объема пор или пространства между зернами. При исследовании образцов пород с ненарушенной или восстановленной текстурой измеряется объемная или насыпная масса. Отличие ее от плотности заключается в том, что здесь измеряется суммарный объем вещества и пор, а масса определяется практически лишь для самого вещества. Объемная масса тем меньше по сравнению с плотностью, чем больше пористость вещества [46, 57].

Аналогичным образом взаимосвязаны удельный, относительный удельный, объемный и насыпной вес, но в отличие от плотностных характеристик эти величины не являются константами. Изредка при изучении свойств вещества используют и величину удельного объема — объема единицы веса или массы вещества [43].

Краткий обзор методов определения плотности

При минералогических исследованиях приходится определять плотность не только твердых тел (минералов), но и жидкостей, поскольку плотность минералов нередко находят сравнением с плотностью тяжелых жидкостей. Выбор того или иного метода зависит от характера пробы (крупный кристалл, зернистая фракция, отдельные зерна, тонкий порошок, жидкость), количества вещества, необходимой точности измерения, обусловленной конкретной задачей. В связи с этим популярность разных методов и их значимость в практике минералогических исследований далеко не одинаковы. Перечень методов определения плотности твердых тел и жидкостей приведен

в табл. 4. Указанные здесь методы могут быть объединены в ряд групп в зависимости от методики измерений или способов определения объема пробы.

Весовые методы являются наиболее распространенными и одними из самых точных. В них не только массу пробы, но и ее объем находят с помощью взвешивания — одного из наиболее точных методов измерения. Различаются весовые методы способами определения объема пробы.

Объем минерала определяют, например, потерей веса тела при взвешивании его в жидкости в соответствии с законом Архимеда. Это — известный еще до нашей эры метод гидростатического взвешивания, основанный на взвешивании тела в воздухе и в жидкости, чаще всего в воде. Используют и специально приспособленные для таких измерений гидростатические весы, предложенные Г. Галилеем в 1586 г. Плотность жидкостей находят взвешиванием в них специального груза с известным объемом.

При минералогических исследованиях широко применяется и пикнометрический метод, разработанный в начале XI в. Бируни. Объем минерала определяется массой вытесненной минералом жидкости при постоянстве объема пикнометра, т. е. системы минерал — жидкость. Взвешивание только жидкости в калиброванном пикнометре позволяет узнать и ее плотность. К весовым методам относятся также ареометрические (денсиметрические) способы определения плотности с помощью ареометров постоянного объема или массы и способ взвешивания вводимой до постоянного объема жидкости [9, 10, 42, 43, 78].

Преимущество весовых методов заключается не только в высокой точности измерений, но и в возможности определять плотность в любом диапазоне значений. Недостатком этих методов являются их относительная трудоемкость и сложность работы с тонкозернистыми фракциями. Весовые методы дают, как правило, значение средней плотности для пробы достаточно большого объема.

Объемные методы основаны на выяснении объема минерала путем линейных измерений тела правильной формы или, гораздо чаще, с помощью разнообразных по конструкции газовых и жидкостных объемомеров (волюмометров). Эти приборы по изменению давления газа или объема жидкости позволяют определять плотность пористых тел и порошкообразных веществ, что с помощью других методов не всегда возможно [9, 10, 35, 36, 42, 43, 57]. Разновидностью объемных методов является способ вычисления объема столба жидкости, вытесненной погруженным в нее телом [9, 10, 16, 69]. В этих случаях жидкость помещают в бюретку или микробюретку небольшого внутреннего сечения, затем в жидкость погружают взвешенные зерна минерала и находят приращение столба жидкости.

Тела правильной формы можно изготовить из горных пород и руд, но очень редко — из минералов [23]. Этот способ, обычно в комбинации с гидростатическим взвешиванием, применяют для измерения пористости пород [57, 64, 82]. Объемомеры дают высокую точность

Классификация методов определения плотности

| Группы методов | Методы | |
|---------------------|--|---|
| | для твердых тел | для жидкостей |
| Весовые | Гидростатическое взвешивание Гидростатических весов (весы Жоли) Пикнометрический Ареометров постоянного объема Взвешивание вводимой жидкости | Гидростатическое взвешивание Гидростатических весов (весы Вестфала) Пикнометрический Ареометров постоянной массы (денсиметров) Автоматических весовых и поплавковых плотномеров |
| Объемные | Линейное измерение тела правильной формы Газовых и жидкостных объеммеров Измерительных емкостей и микробюреток | Измерительных емкостей (мерных колб) |
| Иммерсионные | Уравновешивание в жидкости Поплавков Термоградиентной трубки Пара- и ферромагнитных жидкостей Суспензий | |
| Механические | По направлению перемещения зерна в жидкостях По скорости падения зерен в вязкой жидкости По скорости распространения сейсмических волн | Индикаторов Сообщающихся сосудов По давлению столба жидкости Ультразвуковых плотномеров Вибрационных плотномеров |
| Радиационные | Плотностной гамма-метод | Гамма-плотномеров |
| Рефрактометрические | | По показателям преломления |
| Аналитические | Расчет плотности по данным химического и рентгеноструктурного анализов | |

при большом объеме пробы, удобны для серийных измерений, но требуют тщательной подгонки и выверки достаточно сложных конструкций. Методы измерительных емкостей и микробиореток просты в употреблении, их можно применять в полевых условиях, но из-за невысокой точности измерений они используются преимущественно в диагностических целях.

Иммерсионные методы (уравновешивание в жидкости) основаны на подборе тяжелой жидкости с плотностью, равной плотности минерала. При достижении равновесия минеральных зерен в жидкости задача сводится к определению ее плотности любым из способов [9, 28, 36, 52]. Применение иммерсионных методов ограничено максимальной плотностью тяжелых жидкостей, обычно не превышающей 3,6—4,1 и лишь в исключительных случаях приближающейся к 5 г/см³ [22].

В жидкости можно уравновешивать систему тяжелый минерал — легкий поплавок. В этом случае плотность минерала находят по средней плотности системы и весу или объему поплавка с учетом его плотности [10, 19, 36]. Материалом для поплавков служат стекло, стекло с проволокой, парафин, пластмассы и т. д. Можно использовать также сростки тяжелого и легкого минералов при условии, что известна плотность одного из них, а также его масса или объем. Подобным же способом вводят поправки в значения плотности, определенные для загрязненной пробы [11—13].

Если весовые и объемные методы чаще всего дают лишь значения средней плотности для групп зерен, то иммерсионные позволяют определить плотность каждого зерна в отдельности. Особенно удобен для этого метод термоградиентной трубки. Он основан на градиенте плотности, вызванном постепенным изменением температуры жидкости, подогреваемой у верхнего конца трубки. При небольшой разнице плотностей отдельные зерна уравновешиваются в тех участках трубки, где их плотность совпадает с плотностью жидкости. Метод отличается высокой точностью и позволяет изучать распределение достаточно большого числа зерен по плотности в относительно однородной пробе [33, 36, 48, 52].

Весьма перспективны методы уравновешивания зерен минерала в пара- и ферромагнитных жидкостях. Их «кажущуюся» плотность можно менять в широком диапазоне, задавая напряженность внешних магнитного и электрического полей. Индуцирование магнитных моментов в минеральных зернах приводит в определенных условиях к их уравновешиванию в жидкости с меньшей истинной плотностью.

Тонкодисперсная проба образует с какой-либо жидкостью суспензию, плотность которой пропорциональна количеству введенного порошка и его плотности. Оценка результатов проводится при расчете системы порошок — жидкость с учетом плотности жидкости; плотность суспензии может быть определена любым способом. Метод не дает высокой точности и чувствителен к однородности порошка, от чего зависит длительность пребывания частиц во взвешенном состоянии. Плотность суспензии можно измерить и в пикнометрах

с широким горлышком, проба в этом случае может быть разнозернистой.

Следующую группу методов можно объединить под названием механические, хотя способы определения плотности с их помощью разнообразны. Сюда отнесены, во-первых, способы, учитывающие динамику минеральных зерен в жидкости и равновесие жидкостей в сообщающихся сосудах; во-вторых, способы, основанные на анализе механических колебаний, параметры которых связаны с массой вещества или его плотностью.

В зависимости от разности плотностей минерала и жидкости зерна тонут или всплывают с разной скоростью. При наличии набора тяжелых жидкостей плотность минерала можно найти с точностью, несколько большей, чем разность плотностей двух соседних жидкостей [9, 10, 49, 76]. Аналогичный способ, но с использованием минералов-индикаторов или стекол с известной плотностью применяют для изучения жидкостей. Эти методы близки к статическому способу уравнивания минерала в тяжелой жидкости, требуют малого количества вещества, просты и удобны в полевых условиях, однако из-за невысокой точности имеют лишь вспомогательное значение.

Модификацией метода является учет перемещения минеральных зерен в препарате с оптической иммерсионной жидкостью на базе иодистого метилена [65, 66], который используется при приготовлении стандартных иммерсионных наборов с показателями преломления до 1,780 и выше. Погружение зерна указывает на его большую плотность, перемещение вверх — на меньшую. Описаны способы оценки плотности по скорости падения зерен в вязкой жидкости [25], определения плотности жидкостей по уравниванию их в сообщающихся сосудах [9, 51] или по разнице давления столба жидкости [28].

Скорость продольных и поперечных сейсмических колебаний, как известно, связана с плотностью земного вещества, зависящей от глубины залегания и состава пород. Этот метод при минералогических исследованиях не применяется, но он незаменим при изучении глубинного строения недр. Плотность жидкостей измеряют по скорости распространения в них продольных звуковых и ультразвуковых волн [28, 51, 87].

Радиационные методы основаны на измерении ослабления проникающего гамма-излучения [14, 74, 83]. Эти методы также не дают высокой точности, но бесконтактность измерений позволяет автоматизировать их и проводить даже на большом удалении от исследователя.

Рефрактометрические методы применяют практически только для жидкостей. Они основаны на зависимости между показателем преломления жидкости и ее плотностью при определенной температуре. Для наиболее распространенных тяжелых жидкостей такая зависимость подробно исследована [9, 38, 53, 66, 77], их плотность может быть установлена при измерении показателей преломления на рефрактометрах разного типа.

Аналитические методы вычисления плотности основаны на разных принципах и неравнозначны при минералогических исследованиях. Плотность простого по химическому составу минерала можно вычислить, в частности, по средним значениям атомных масс и ионных радиусов минералообразующих элементов [67]. Более точно плотность твердых кристаллических тел можно найти по данным рентгеноструктурного и химического анализов [10, 12]:

$$\rho = \frac{1,66020 zM}{V_0},$$

где z — число формульных единиц в элементарной ячейке; M — молекулярная (формульная) масса; V_0 — объем элементарной ячейки, Å^3 .

При расчете параметров ячейки в килоикс-единицах коэффициент в формуле равен 1,65029. Формула дает теоретическое значение плотности без учета дефектов структуры, которое чаще всего бывает несколько больше экспериментально установленного значения. По разнице этих двух величин судят о характере и количестве дефектов структуры, оценивают совпадение фактического химического состава с предполагаемым. Измеренное значение плотности дает возможность уточнить структуру минерала по числу формульных единиц в элементарной ячейке.

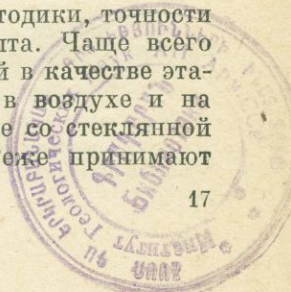
Наконец, средняя плотность может быть вычислена по массе, определяемой соотношениями, вытекающими из закона всемирного тяготения [51, 73, 87].

Из всех методов определения плотности для изучения минералов наиболее приемлемы гидростатическое взвешивание, пикнометрический, некоторые виды объемных, способы тяжелых жидкостей (механические и иммерсионные). Для определения плотности жидкостей при минералогических исследованиях чаще всего используют гидростатический, пикнометрический и рефрактометрический методы. Перечисленные методы рассматриваются наиболее подробно.

Поправки на условия определения плотности]

Взвешивание пробы минерала для определения массы вещества, а часто и объема проводят в разных условиях, влияющих на конечные результаты. При гидростатическом или пикнометрическом способе стандартными являются результаты, полученные для минерала с известной температурой путем сравнения с плотностью воды при 4°C и взвешивании в вакууме. Стандартизация результатов достигается введением соответствующих поправок [10, 28, 43].

Количество поправок зависит от применяемой методики, точности определения плотности и конкретных условий опыта. Чаще всего вводят поправки на температуру воды, используемой в качестве эталона, на аэростатическую силу при взвешивании в воздухе и на отклонение массы гирь от номинальной. При работе со стеклянной тарой учитывают тепловое расширение стекла. Реже принимают



во внимание неравноплечность весов и тепловое расширение минерала [4, 10, 23, 59, 70, 71].

Плотность минерала, имеющего температуру t_m , определенная сравнением с плотностью воды при температуре t_v , если взвешивание выполнено в воздухе, принято обозначать

$$\rho_{t_v/v}^t \text{ или } D_{t_v/v}^t.$$

Дополнительные индексы можно опустить, и тогда стандартное значение плотности минерала с поправками на температуру воды и взвешивание в воздухе (приведение к вакууму v) примет вид

$$\rho_{4/v}^t \text{ или } D_{4/v}^t; \text{ если } t_m = 0^\circ \text{ C, то } \rho_{4/v}^0.$$

При уравнивании в воздухе проба минерала и гири вытесняют разный объем воздуха, если у них разная плотность. Поэтому аэростатическая сила в разной мере воздействует на вес сравниваемых тел, а следовательно, изменяет и соотношение масс. Масса вытесненного минералом воздуха

$$m_{\text{взд}} = V_M \lambda,$$

где V_M — объем пробы; λ — плотность воздуха, в среднем $0,0012 \text{ г/см}^3$ (при комнатной температуре и нормальном давлении; в экстремальных условиях колебания достигают $0,0001$ — $0,0002 \text{ г/см}^3$).

Массу гирь, приведенных к условной плотности, находят по соотношению их веса с учетом аэростатической силы; таким образом, масса вытесненного гирями воздуха уже учтена при их поверке и не входит в номинальное значение, указанное на гирях. Например, гирям с плотностью менее $8,0 \text{ г/см}^3$ ($8,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) при поверке приписываются масса и объем несколько меньше действительных значений в условиях вакуума, а гирям с повышенной плотностью (из латуни, бронзы, нейзильбера, платины) — завышенные [4, 28].

Таким образом, если плотность минерала без поправки на взвешивание в воздухе

$$\rho_{t/v}^t = \frac{m_M}{V_M},$$

то с поправкой

$$\rho_{t/v}^t = \frac{m_M + m_{\text{взд}}}{V_M} = \frac{m_M + V_M \lambda}{V_M} = \frac{m_M}{V_M} + \lambda.$$

Поправка на взвешивание в воздухе может быть учтена и по формуле

$$\rho_{t/v}^t = \rho_{t/v}^t + \lambda.$$

При гидростатическом взвешивании вводят еще одну поправку — на потерю в воздухе веса жидкости, вытесненной минералом:

$$\rho_{t/v}^t = \rho_{t/v}^t \frac{Q_4 - \lambda}{Q_4} + \lambda,$$

где Q_4 — плотность воды при 4° C .

В качестве эталона для определения объема минерала или для сравнения его плотности используют дважды дистиллированную воду, прокипяченную затем в течение 10—20 мин для удаления растворенного в ней воздуха, остывшую к началу опыта до комнатной или намеченной условиями опыта температуры. При изменении температуры вода меняет плотность, достигающую максимального значения при 3,98° С. Для приведения результатов измерений к стандартным условиям требуются поправки, учитывающие разницу плотностей воды при температуре опыта и 4° С.

Кроме плотности воды Q_t (в абсолютных или относительных значениях) при изучении минералов изредка используют массу 1 мл воды (относительная масса) или ее удельный объем. Эти параметры воды при разных температурах приведены в табл. 5 [63, 72]; более подробная характеристика плотности воды при разных температурах дана в приложении I.

Таблица 5

Плотностные параметры воды [63, 72]

| Температура t , °С | Плотность Q_t , г/см ³ | Относительная масса d_t , г/мл | Удельный объем V_t , см ³ /г |
|-------------------------|--|-------------------------------------|--|
| 0 | 0,999841 | 0,99987 | 1,000159 |
| 4 | 0,999973 | 1,00000 | 1,000027 |
| 8 | 0,999849 | 0,99988 | 1,000151 |
| 12 | 0,999498 | 0,99952 | 1,000502 |
| 16 | 0,998943 | 0,99897 | 1,001058 |
| 20 | 0,998203 | 0,99823 | 1,001800 |
| 24 | 0,997296 | 0,99732 | 1,002712 |
| 28 | 0,996232 | 0,99626 | 1,003782 |
| 32 | 0,995028 | 0,99505 | 1,004997 |

Поправки на плотность воды при температуре опыта вводят по следующим схемам [19, 10, 42]:

$$\rho_{4/\text{взд}}^t = \rho_{t/\text{взд}}^t \frac{Q_t}{Q_4} = \rho_{t/\text{взд}}^t Q_t \text{ при } Q_4 = 1,0000 \text{ г/см}^3;$$

$$\rho_{4/v}^t = \rho_{t/\text{взд}}^t Q_t + \lambda;$$

при определении плотности гидростатическим взвешиванием в воде поправки вводят по формуле

$$\rho_{4/v}^t = \rho_{t/\text{взд}}^t (Q_t - \lambda) + \lambda.$$

Важно подчеркнуть, что поправки на отклонение плотности воды от максимальной, особенно при работе пикнометрическим или гидростатическим методом, вводят, основываясь на величине относительной плотности воды. Так как максимальная плотность воды Q_4 принимается за 1,0000 г/см³, то это значение, как правило, в формуле опускают. При этом поправочный коэффициент Q_t , численно совпадающий

с абсолютным значением плотности воды, надо рассматривать как величину безразмерную.

Номограмма для введения поправок на температуру воды и взвешивание в воздухе [77] позволяет найти величину поправок с точностью до 0,0002—0,0003 г/см³ в интервале температур от 10 до 25° С для минералов с плотностью от 2,0 до 4,5 г/см³.

Поправки на отклонения фактических масс гирь от номинальных можно вводить лишь по результатам регулярных государственных поверок. Для рабочих гирь 2—4-го классов, имеющих общее назначение и обычно используемых при химических и технических анализах, допускаются следующие отклонения от номинальных значений [28].

| Масса гирь, г | Отклонение, г | |
|---------------|----------------|---------------|
| | 2—3 кл. | 4 кл. |
| 500—200 | 0,0080—0,0012 | 0,0800—0,0600 |
| 100—10 | 0,0040—0,00025 | 0,0400—0,0120 |
| 10—1 | 0,0012—0,00008 | 0,0120—0,0040 |
| 0,500—0,100 | 0,0003—0,00002 | 0,0030—0,0010 |
| 0,100—0,010 | 0,0001—0,00002 | 0,0001 |
| 0,005—0,001 | 0,0001—0,00002 | |

Правильность пересчета массы и объема гирь на условную плотность можно проверить уравниванием гирь, изготовленных из разных материалов.

Неравноплечность весов чаще всего непостоянна, устранить ее влияние можно, применяя методы точных взвешиваний [28, 42]. Наиболее распространены способы взвешивания на одном плече и двойного взвешивания. Первый заключается в уравнивании исследуемого тела любым «инертным» веществом и взвешивании последнего с помощью гирь. Второй способ основан на сопоставлении результатов первичного взвешивания и взвешивания после перемены тела и гирь местами. При неравноплечности весов в последнем случае равновесие не сохранится; поправка равна половине разности массы гирь.

Все взвешивания рекомендуется проводить на одних и тех же весах при тщательно выверенных разновесах. Систематическая ошибка в значительной мере устраняется, так как в большинстве методов массу вещества определяют по разности масс вещества с тарой и тары.

При работе со стеклянными пикнометрами или грузилами для определения плотности жидкостей гидростатическим взвешиванием следует учитывать коэффициент объемного расширения стекла. Объем стекла при температуре опыта

$$V_t = V_0 (1 + \beta_c t),$$

где V_0 — объем стекла при 0° С; β_c — коэффициент объемного расширения стекла.

| Стекло | β_c , 1/°С [6,63,71] |
|---------------------------|----------------------------|
| Обыкновенное, крош, флинт | 0,000025 |
| Химически стойкое пирекс | 0,000010 |
| Кварцевое | 0,000002 |

Если результаты приводятся к 4° С, то

$$V_4 = \frac{V_t}{[1 + \beta_c (t - t_4)]},$$

где t — температура стекла во время опыта; t_4 — стандартная температура; V_4 — объем материала пикнометра или стеклянного грузила при 4° С.

По аналогичным схемам вводят поправку и на коэффициент теплового расширения самого минерала, так как его масса в единице объема зависит от температуры минерала и его коэффициента объемного расширения [9, 10]:

$$\rho_{4/v}^0 = \frac{\rho_{4/v}^t}{1 - \beta t_M}; \quad \rho_{4/v}^0 = \frac{\rho_{t/взд}^t (Q_t - \lambda)}{1 - \beta t_M} + \lambda;$$

$$\rho_{4/v}^{t_c} = \frac{\rho_{4/v}^{t_M}}{[1 - \beta (t_M - t_c)]},$$

где β — коэффициент объемного расширения минерала; t_M — температура минерала (или окружающей среды) в период опыта; t_c — заданная стандартная температура, к которой приводятся данные (если $t_c > t_M$, то знаменатель увеличивается, а приведенная плотность уменьшается).

Значения коэффициентов объемного расширения некоторых минералов приведены в приложении II [6, 59, 63, 70, 71].

Поправки на взвешивание в воздухе и на плотность воды при температуре опыта (в случае использования воды в качестве эталона) заметно влияют на величину конечных результатов при достаточно высокой точности измерений. В табл. 6 приведены значения плотности некоторых минералов с разными поправками на условия опыта. Результаты определения плотности реальны с точностью только до 0,01 г/см³, если не указаны условия или данные не приведены к стандартным условиям. При точных измерениях или при

Таблица 6

Влияние поправок на величину плотности

| Результаты с учетом поправок | Плотность, г/см ³ | | |
|---|------------------------------|--------|---------|
| | Канкринит | Оливин | Гематит |
| $\rho_{21/взд}^{21}$ | 2,4235 | 3,6578 | 5,0924 |
| $\rho_{21/v}^{21} = \rho_{21/взд}^{21} + \lambda$ | 2,4247 | 3,6590 | 5,0936 |
| $\rho_{4/взд}^{21} = \rho_{21/взд}^{21} Q_{21}$ | 2,4187 | 3,6505 | 5,0822 |
| $\rho_{4/v}^{21} = \rho_{21/v}^{21} Q_{21}$ | 2,4199 | 3,6517 | 5,0834 |
| $\rho_{4/v}^{21} = \rho_{4/взд}^{21} + \lambda$ | 2,4199 | 3,6517 | 5,0834 |
| $\rho_{4/v}^0 = \rho_{4/v}^{21} / [1 - \beta (21 - 0)]$ | 2,4215 | 3,6537 | 5,0861 |

сопоставлении плотности разных проб одного минерала важны и поправки на температуру минерала (или окружающей среды) во время опыта, так как объемное расширение твердых тел, хотя оно и меньше, чем у жидкостей, также влияет на величину плотности.

ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗВЕШИВАНИЕ

Гидростатическое взвешивание основано, как уже указывалось, на измерении объема пробы по массе вытесненной ею жидкости (чаще всего воды). Аналогичен и метод определения плотности жидкости по потере в ней веса (кажущейся потере массы) тела известного объема. Метод прост в применении, не требует дорогостоящего или уникального оборудования, дает достаточно высокую точность, хорошую производительность и может быть применен практически для любого материала во всем диапазоне значений плотности.

Общая схема вычисления плотности

Объем минерала при гидростатическом взвешивании находят по разности результатов взвешивания его в воздухе и в жидкости известной плотности:

$$V_M = \frac{m - m_{ж}}{D_{ж}},$$

где m и $m_{ж}$ — масса гирь, уравнивающих минерал соответственно в воздухе и в жидкости; $D_{ж}$ — плотность жидкости.

Плотность минерала

$$\rho_{i/взд}^t = \frac{m}{V_M} = \frac{m D_{ж}}{m - m_{ж}}.$$

Гидростатическое взвешивание чаще всего проводят в дистиллированной воде, плотность которой в первом приближении можно принять равной единице ($D_{ж} = Q_4 = 1,0000 \text{ г/см}^3$). Тогда расчетная формула упрощается:

$$\rho_{i/взд}^t = \frac{m}{m - m_B}.$$

Приведение результатов к температуре 4°C осуществляется введением в формулу фактического значения плотности воды при температуре опыта или его относительного значения:

$$\rho_{i/взд}^t = \frac{m Q_t}{m - m_B} = \rho_{i/взд}^t Q_t.$$

Масса вытесненной минералом воды $P_B = V_M Q_t$. С другой стороны, погруженный в воду минерал теряет в весе столько же, сколько весит вытесненная им масса воды: $P_B = m - m_B$.

При гидростатическом взвешивании, следовательно, соблюдается равенство

$$V_M Q_t = m - m_B,$$

а при учете взвешивания в воздухе

$$V_M Q_t = (m - m_B) + V_M \lambda.$$

Отсюда объем минерала

$$V_M = \frac{m - m_B}{Q_t - \lambda},$$

его плотность

$$\rho_{t/v}^t = \frac{m(Q_t - \lambda)}{m - m_B} + \lambda \quad \text{или} \quad \rho_{4/v}^t = \frac{m(Q_t - \lambda)}{m - m_B} + \lambda.$$

Если используют не воду, а любую другую жидкость, то приведенные к стандартным условиям значения плотности находят по общим формулам [10, 28, 42]:

$$\rho_{t/v}^t = \frac{m(D_{ж}^t - \lambda)}{m - m_{ж}} + \lambda; \quad \rho_{4/v}^t = \frac{m(D_{ж}^t - \lambda) Q_t}{m - m_{ж}} + \lambda,$$

где $D_{ж}^t$ — плотность используемой жидкости при температуре опыта.

Таким образом, для определения плотности минерала гидростатическим методом необходимо найти вес минерала в воздухе и в жидкости и установить плотность используемой жидкости (или найти табличные значения плотности воды).

Подготовка материала и оборудования

Наиболее удобен, а часто и незаменим метод гидростатического взвешивания для определения плотности крупных кристаллов или изделий из минералов. Такие объекты промывают спиртом или ацетоном для снятия загрязнений и улучшения смачиваемости поверхности и подсушивают. Гидростатическое взвешивание можно применять и для зернистых фракций с размером зерна не менее 0,5—0,1 мм. Однако при работе с такой пробой приходится прибегать к сложной процедуре удаления пузырьков воздуха, а возможность потери части вещества из-за флотации зерен в жидкости возрастает пропорционально степени измельчения.

Для удобства взвешивания в воде исследуемую пробу помещают в какую-либо тару или подвешивают непосредственно на проволоке. Крупный кристалл оплетают тонкой (диаметром 0,1—0,2 мм) медной или платиновой проволочкой. С помощью петельки на верхнем конце проволоку с минералом прикрепляют к серьге на коромысле весов. Для размещения пробы используют также часовое стекло с просверленными для закрепления подвеса отверстиями. Три-четыре проволочки, прикрепленные к стеклу, аккуратно скручивают в нескольких сантиметрах выше стекла и сохраняют далее лишь одну проволочку

с петелькой для подвешивания. Стекло должно висеть на проволочке горизонтально во избежание соскальзывания с него минерала. Зернистую фракцию можно помещать в небольшой стаканчик, пробирку или пикнометр без пробки; сам сосуд с пробой подвешивают к весам также с помощью проволочки.

Общая длина проволочки-подвеса зависит от высоты стойки весов, размеров сосуда для жидкости, объема пробы и глубины погружения ее в жидкость. Все места утолщений подвеса (участки скрутки) должны находиться либо вблизи от пробы минерала и всегда погружаться в жидкость при взвешивании, либо на верхнем конце проволоки, близ точки подвеса. При взвешивании в жидкости проволочку

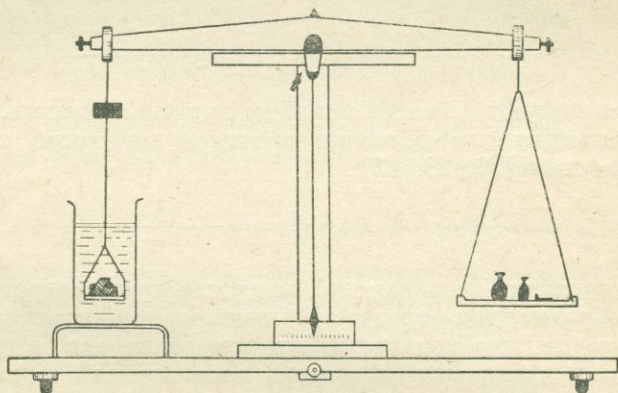


Рис. 1. Весы, приспособленные для гидростатического взвешивания

с пробой надо опускать всегда до одного и того же уровня. Это необходимо для уменьшения погрешности из-за влияния выталкивающей силы, капиллярного взаимодействия и смачиваемости подвеса.

Гидростатическое взвешивание проводят, как правило, на лабораторных аналитических весах, позволяющих получить отсчет с точностью до 0,0001 г. Для взвешивания в жидкости проволочку с пробой (и тарой) подвешивают к левому коромыслу весов, как и при взвешивании в воздухе, но над чашкой весов помещают стакан с жидкостью. Его обычно устанавливают на профильной подставке или треноге, не соприкасающейся с чашкой и не мешающей свободному колебанию коромысла. В стакан и опускают подвес с пробой. Длину подвеса и высоту подставки регулируют таким образом, чтобы одинарная проволочка подвеса погружалась в жидкость всегда до одного и того же уровня, т. е. на постоянную глубину. Стакан должен быть таких размеров, чтобы тара с пробой не соприкасалась с его стенками, а по достижении равновесия не доходила до дна стакана. Из-за трения подвесной системы о стенки стакана возможна фиксация ошибочного положения равновесия.

Если аналитические весы используются только для гидростатического взвешивания, их можно усовершенствовать (рис. 1). Левую

чашку весов снимают с коромысла, к серьге подвешивают равноценный груз (железную шайбу или свинцовый шарик). Весы уравнивают, подгоняя этот груз, подвесную систему прикрепляют к грузу. Подставка для стакана оказывается излишней, или она может быть значительно ниже и устойчивее [10]. Еще удобнее прикреплять тару с пробой ниже чашки весов, под футляром, а стакан с жидкостью размещать под весами в специальном шкафчике [28, 42]. Такое устройство позволяет работать с разными по летучести жидкостями, при этом сберегаются весы и облегчается процесс взвешивания.

Определение плотности минералов методом гидростатического взвешивания можно проводить в любой жидкости, с плотностью не выше, чем у исследуемого вещества. Чаще всего используют дистиллированную воду, плотность которой в зависимости от температуры приведена в приложении I. Для минералов, растворимых в воде, необходимо брать другие жидкости (этиловый спирт, керосин, бензол, толуол, четыреххлористый углерод, разные тяжелые жидкости: бромформ, тетрабромэтан, иодистый метилен, жидкости Туле и Клеричи). Тяжелые жидкости непригодны, если их плотность больше плотности минерала или даже одной подвесной системы.

При работе с жидкостями следует принимать во внимание их летучесть, токсичность и способность вступать в реакции как с деталями весов, так и с самим минералом. При обращении с большинством жидкостей необходима принудительная вентиляция, в лабораторных условиях работа с ними выполняется в вытяжном шкафу.

Чем выше плотность жидкости, в которой проводится взвешивание, тем точнее можно вычислить объем пробы, так как каждая единица объема жидкости заключает в себе большую массу. Но тяжелые жидкости более вязкие, их плотность заметно меняется не только под влиянием температуры, но и вследствие разной летучести разбавителей. Определение плотности минерала в таких случаях осложняется необходимостью немедленно измерять в тех же условиях и плотность жидкости.

Легкие органические жидкости (этиловый спирт, бензол и др.) характеризуются слабой вязкостью и относительно низким поверхностным натяжением, но они очень чувствительны к колебаниям температуры из-за больших коэффициентов объемного расширения. Уравнивание весов при использовании этих жидкостей достигается быстрее, а точность взвешивания выше, чем при работе с вязкими тяжелыми жидкостями. Свойства жидкостей, применяемых при гидростатическом взвешивании, даны в приложении III.

По целому ряду причин вода оказывается наиболее удобной жидкостью, главный ее недостаток — относительно плохая смачивающая способность. Очень важное значение при взвешивании в воде приобретает точное измерение ее температуры, по которой и устанавливают плотность воды. Наиболее простой путь — выравнивание температур воды и минерала с температурой воздуха в помещении или футляре весов путем выдержки пробы минерала и сосуда с водой близ весов в течение 25—35 мин. Тогда температуру воды находят

измерением температуры воздуха (при отсутствии конвекции или сквозняков в помещении), располагая термометр непосредственно около пробы. Термометр должен быть выверен с точностью до $0,3—0,5^{\circ}\text{C}$, ошибка $0,5^{\circ}\text{C}$ приводит к погрешности в определении плотности воды до $0,0002\text{ г/см}^3$. Температуру воды можно измерить с точностью до $0,1—0,2^{\circ}\text{C}$, повесив на край стакана специально приспособленный водяной термометр. Рекомендуется также [42, 78] для термостатирования помещать стакан в другой сосуд с водой.

Методика взвешивания

Для определения плотности минерала гидростатическим взвешиванием необходимо знать (в соответствии с расчетной формулой) вес минерала в воздухе и в жидкости и плотность жидкости. Так как минерал в жидкости может быть взвешен только на каком-либо подвесе, приходится выполнять минимум четыре операции взвешивания. Рекомендуется [10] такая последовательность операций взвешивания: 1) подвесной системы в воздухе, 2) системы с минералом в воздухе, 3) системы с минералом в жидкости, 4) подвесной системы в жидкости. Если минерал закрепляют только на проволочке, то взвешивание ее в воздухе можно проводить в конце работы, так как до закрепления минерала трудно определить необходимую длину проволоки. Чаще же минерал помещают на стекло, и тогда указанная последовательность операций наиболее удобна.

1. Проволоку или систему стекло + проволока взвешивают в воздухе несколько раз, добиваясь стабильности результатов в пределах точности взвешивания. При первоначальной подготовке системы ее несколько раз промывают и высушивают, повторяя взвешивания. Среднее значение массы всей подвесной системы в воздухе P является ее константой, которая может быть использована при постоянной работе с данной системой. Все же периодический контроль массы системы всегда необходим — стекло может выкрошиться или на нем останутся незамеченными следы жидкости от предыдущего опыта.

2. На часовое стекло или в сосуд помещают минерал и взвешивают в воздухе, находя массу системы вместе с минералом P_m . По разности $P_m - P = m$ определяют массу навески. Во избежание грубых ошибок взвешивание следует повторить, контролируя массу гирь и разновесов.

3. Подвесную систему вместе с минералом опускают в стакан с водой (или другой жидкостью), проверяют закрепление системы на коромысле весов и центрирование ее в стакане и взвешивают, находя вес в воде $P_{м.в.}$, т. е. массу системы с минералом за вычетом массы воды в ее объеме.

При погружении в жидкость, особенно в случае плохой смачиваемости, на стекле, проволочке и поверхности минерала могут сохраниться пузырьки воздуха. Если проба крупнозернистая, пузырьки можно удалить неоднократным погружением ее в жидкость, а также

отрывом пузырьков от поверхности минерала с помощью тонкой проволочки или стеклянной палочки. Труднее удалить пузырьки воздуха из мелкозернистой пробы, помещенной в сосуд. Можно до погружения в стакан частично заполнить сосуд той же жидкостью, а пузырьки удалить аккуратным помешиванием или пересыпанием пробы в наклоненном сосуде. Затем сосуд полностью погружают в стакан с жидкостью и подвешивают на коромысло весов. При работе с водой этот способ не всегда дает положительные результаты — в мелкозернистой пробе либо остаются пузырьки воздуха, либо вместе с ними теряется часть зерен.

Из мелкозернистых проб воздух целесообразно удалять либо прогревом жидкости в сосуде при погружении нижней его части в стакан с нагретой дистиллированной водой, либо отсасыванием воздуха в эксикаторе, соединенном с водяным или масляным вакуумным насосом. Любой вариант вынуждает затем выравнивать температуру жидкости + пробы в сосуде с температурой жидкости, в которой проводится взвешивание. Нередко на поверхности сосуда при погружении его в жидкость вновь появляются пузырьки, что связано с различиями в их температуре. Определение плотности мелкозернистой пробы гидростатическим взвешиванием по числу операций и необходимости принудительной эвакуации воздуха практически не отличается от пикнометрического метода.

Взвешивание в жидкости стекла с минералом повторяют иногда неоднократно, до совпадения результатов в пределах точности измерений (0,0002—0,0003 г). Колебания весов при взвешивании в жидкости затухают с разной скоростью в зависимости от вязкости и турбулентных движений. В связи с этим добиться очень близкого совпадения результатов взвешивания трудно. Разброс, естественно, снижает точность определений и может быть учтен при оценке погрешности измерений и случайных ошибок.

4. Определение веса подвесной системы в жидкости проводят после снятия с нее пробы минерала. Крупные зерна можно стряхнуть со стекла на дно стакана, изделие или монокристалл удаляют из стакана и промывают разбавителем. При удалении крупнообъемной пробы уровень жидкости в стакане может заметно понизиться. Для сохранения постоянным объема той части подвесной системы, которую погружают в жидкость, стакан приподнимают на подставку так, чтобы уровень жидкости в нем оказался на прежней высоте. Менее желательно добавлять жидкость в сосуд из-за возможных различий в плотности.

Взвешивание при соблюдении указанных условий дает величину $P_{ж}$ — вес системы в жидкости или, более строго, массу системы за вычетом массы вытесненной ею воды. По разности $P_{м. ж} - P_{ж}$ находят вес минерала в жидкости $m_{ж}$, т. е. массу гирь, уравновешивающих минерал в жидкости (или массу минерала минус масса вытесненной им воды). Следует еще раз напомнить, что взвешивание на рычажных весах всегда дает значение массы, найденное по величине веса; использование же термина «вес» упрощает изложение.

Если исследуется мелкозернистая фракция, помещенная в сосуд, то навеску вытряхивают, тщательно промывают сосуд той же жидкостью и взвешивают его после погружения в стакан. При возможной потере части навески ее после взвешивания в жидкости аккуратно извлекают из сосуда, промывают растворителем, подсушивают и взвешивают, находя измененное значение m . При использовании тяжелых жидкостей строго обязательна тщательная отмывка и пробы, и подвесной системы соответствующими разбавителями с последующей сушкой.

Если взвешивание проводилось в органической жидкости, необходимо здесь же определить и ее плотность. Для этого применяют гидростатическое взвешивание в этой жидкости специального грузила известного объема, весы Вестфalia или любую другую методику. Вместо специального грузила можно использовать подвесную систему, если известен ее объем.

Расчет значений плотности

По результатам взвешивания минерала в воздухе и воде находят значение плотности без поправок на условия определения:

$$\rho_{t/\text{взд}}^t = \frac{m}{m - m_{\text{ж}}} = \frac{P_{\text{м}} - P}{(P_{\text{м}} - P) - (P_{\text{м. в}} - P_{\text{в}})},$$

где P и $P_{\text{в}}$ — вес системы подвеса соответственно в воздухе и в воде; $P_{\text{м}}$ и $P_{\text{м. в}}$ — вес системы с минералом в воздухе и в воде.

Такие предварительные расчеты дают точность лишь до 0,01 г/см³. Введение поправок на условия определения позволяет найти значение плотности с точностью до 0,001 г/см³.

В качестве примера рассмотрим результаты определения плотности крупного диширамидалного кристалла циркона из пегматита нефелинового сиенита (Туркестано-Алай). Взвешивания в воздухе и воде дают

$$\rho_{21/\text{взд}}^{21} = \frac{6,8732 - 1,1875}{(6,8732 - 1,1875) - (5,2168 - 0,7749)} = 4,5712 \approx 4,57 \text{ г/см}^3.$$

Необходимые для приведения к стандартным условиям поправки учитывают по рассмотренным выше схемам:

$$\rho_{4/v}^{21} = \rho_{21/\text{взд}}^{21} (Q_t - \lambda) + \lambda = 4,5712 (0,9980 - 0,0012) + 0,0012 = 4,5578 \approx 4,558 \text{ г/см}^3.$$

Результат единичного определения плотности нельзя получить с точностью лучше 0,001 г/см³, так как суммарная погрешность измерений уже превышает это значение. Многократное взвешивание позволяет вычислить случайные ошибки измерений и привести конечный результат в определенном доверительном интервале.

Тот же кристалл циркона взвешивался при погружении в смесь бромформа и псевдокумола при $D_{\text{ж}}^{21} = 2,031$ г/см³:

$$\rho_{21}^{21}/\text{взд} = \frac{(P_{\text{м}} - P) D_{\text{ж}}}{(P_{\text{м}} - P)(P_{\text{м. ж}} - P_{\text{ж}})} =$$

$$= \frac{(6,8732 - 1,4875) \cdot 2,031}{(6,8732 - 1,4875) - (3,5077 - 0,3480)} = 4,5714 \approx 4,57 \text{ г/см}^3.$$

Таблица 7

Форма записи при расчете значений плотности, определяемой гидростатическим взвешиванием

| Дата измерений | | | 25/І 1974 | 25/І 1974 | 18/ІІІ 1974 |
|----------------|---|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| Минерал | | | Циркон | Циркон | Сильвин |
| № образца | | | Д-1729 | Д-1729 | 4643/а |
| Жидкость | | | Дистиллированная вода | Разбавленный бромформ | Бензол |
| № сосуда | | | 1 | 1 | 3 |
| № п. п. | Обозначения | Способ нахождения | Значения | | |
| 1 | $P_{\text{м}}$ | Взвешивание | 6,8732 | 6,8732 | 8,2471 |
| 2 | P | » | 1,4875 | 1,4875 | 4,2209 |
| 3 | m | (1) — (2) | 5,6857 | 5,6857 | 4,0262 |
| 4 | $P_{\text{м. ж}}$ | Взвешивание | 5,2168 | 3,5077 | 4,4779 |
| 5 | $P_{\text{ж}}$ | » | 0,7749 | 0,3480 | 2,2433 |
| 6 | $m_{\text{ж}}$ | (4) — (5) | 4,4419 | 3,1597 | 2,2346 |
| 7 | $m - m_{\text{ж}}$ | (3) — (6) | 1,2438 | 2,5260 | 1,7916 |
| 8 | $\frac{m}{m - m_{\text{ж}}}$ | (3)/(7) | 4,5712 | 2,2508 | 2,2472 |
| 9 | $D_{\text{ж}}$ | Измерение | 1,0000 | 2,031 | 0,880 |
| 10 | $\rho_{\text{т}}^{\text{т}}/\text{взд}$ | (8) · (9) | 4,57 (12) | 4,57 (14) | 1,97 (80) |
| 11 | $D_{\text{ж}} - \lambda$ | (9) — 0,0012 | 0,9988 | 2,0298 | 0,879 |
| 12 | $\frac{m}{m - m_{\text{ж}}}(D - \lambda)$ | (8) · (11) | 4,5657 | 4,5687 | 1,9753 |
| 13 | $t, ^\circ\text{C}$ | Измерение | 21 | 21 | 19 |
| 14 | Q_t | Из таблиц | 0,9980 | 0,9980 | 0,9984 |
| 15 | $\rho_{\text{т}}^{\text{т}}/\text{взд}$ | (12) · (14) | 4,5566 | 4,5596 | 1,9721 |
| 16 | λ | Из таблиц | 0,0012 | 0,0012 | 0,0012 |
| 17 | $\rho_{\text{т}}^{\text{т}}/\text{в}$ | (15) + (16) | 4,5578 (4,558) | 4,5608 (4,561) | 1,9733 (1,973) |

Однако ввести все поправки по той же схеме здесь невозможно из-за различия в плотностях тяжелой жидкости и воды, поэтому исправленные значения рассчитывают по первичным данным:

$$\rho_{4/v}^{21} = \frac{(P_M - P)(D_{ж} - \lambda) Q_{21}}{(P_M - P) - (P_{M.ж} - P_{ж})} + \lambda = \frac{5,6857(2,031 - 0,0012) \cdot 0,9980}{5,6857 - 3,1597} + 0,0012 = \frac{11,51775}{2,5260} + 0,0012 = 4,5608 \approx 4,561 \text{ г/см}^3.$$

Все записи удобнее вести в порядке, учитывающем очередность операций для получения последующих результатов (табл. 7). Э. М. Бонштедт-Куллетская приводит [10] схему расчета значений плотности с применением десятичных логарифмов (табл. 8), которая позволяет отказаться от операций умножения и деления и давать все промежуточные расчеты в самой таблице.

Таблица 8

Форма записи при расчете значений плотности, определяемой гидростатическим взвешиванием, с использованием логарифмов

Дата 25/I 1974. Минерал — циркон, образец Д-1729.
Взвешивание в дистиллированной воде при температуре 21° С

| № п. п. | Обозначения | Способ нахождения | Значения |
|---------|----------------------|-------------------|----------|
| 1 | P_M | Взвешивание | 6,8732 |
| 2 | P | » | 1,1875 |
| 3 | m | (1) — (2) | 5,6857 |
| 4 | $P_{M.в}$ | Взвешивание | 5,2168 |
| 5 | P_B | » | 0,7749 |
| 6 | m_B | (4) — (5) | 4,4419 |
| 7 | $m - m_B$ | (3) — (6) | 1,2438 |
| 8 | $\lg m$ | $\lg(3)$ | 0,75479 |
| 9 | $\lg(m - m_B)$ | $\lg(7)$ | 0,09475 |
| 10 | $\lg[m/(m - m_B)]$ | (8) — (9) | 0,66004 |
| 11 | $\lg(Q_t - \lambda)$ | Из таблиц | 1,99861 |
| 12 | $\lg \rho_{4/vзд}^t$ | (10) + (11) | 0,65865 |
| 13 | $\rho_{4/vзд}^t$ | По (12) | 4,5567 |
| 14 | λ | Из таблиц | 0,0012 |
| 15 | $\rho_{4/v}^t$ | (13) + (14) | 4,5579 |

Погрешности измерений

Под точностью понимают качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины; погрешностью называется отклонение результата измерения от истинного значения (ГОСТ 16263—70). Высокой точности измерений соответствуют малые погрешности, и наоборот. Обычно конечный

результат находят не по единичному измерению, а по целой их серии. В этом случае погрешность результата зависит от точности определений на каждой операции. Так как точность измерения обусловлена принятой методикой, погрешность конечного результата можно вычислить заранее, до проведения самих измерений.

По способу выражения различают абсолютную и относительную погрешности, последнюю приводят в процентах от истинного значения измеряемой величины.

Погрешность суммы или разности двух величин равна сумме погрешностей каждой из них. Поэтому при точности взвешивания на аналитических весах $\pm 0,0001$ г погрешность определения навески минерала $\Delta m = \pm 0,0002$ г. При взвешивании в жидкости точность измерений не превышает $\pm 0,0002$ г, а для воды указывают иногда и более высокие значения — до $0,0005$ [10, 41]. Отсюда $\Delta m_{\text{ж}} = 0,0004$ (как минимум), а погрешность определения объема $\Delta V = 0,0006$ см³ (при $\Delta P_{\text{ж}} = 0,0002$ г) или $0,0012$ (при $\Delta P_{\text{ж}} = 0,0005$). Точность определения плотности органических жидкостей $\Delta D_{\text{ж}} = 0,001$ г/см³ при гидростатическом взвешивании или измерениях с помощью весов Вестфэля. При работе с водой ее плотность устанавливают по табличным данным в зависимости от температуры. При погрешности 1° С имеем $\Delta Q_t = 0,0002 \div 0,0003$ г/см³, а $\Delta(Q_t - \lambda) = 0,0003 \div 0,0004$ г/см³, если не учтены атмосферные условия.

Если вместо полученных данных $\rho = 5,6857 \cdot 2,031/2,5260 = 4,5714$ г/см³ взять результаты с возможно наихудшим сочетанием отклонений ($\rho_{\text{max}} = 5,6859 \cdot 2,032/2,5256 = 4,5747$ и $\rho_{\text{min}} = 5,6855 \cdot 2,030/2,5264 = 4,5683$ г/см³), то отклонения $\pm 0,003$ г/см³ от найденного значения и дадут погрешность определения плотности.

Абсолютная погрешность измерения плотности минерала $\Delta \rho$ может быть найдена также по формуле Вольфа [10], учитывающей и количество материала, и плотность самого минерала:

$$\Delta \rho = \frac{\rho}{D_{\text{ж}}} \Delta D_{\text{ж}} + \frac{\rho}{m} \Delta m + \frac{\rho^2}{m D_{\text{ж}}} \Delta V,$$

где ρ — плотность минерала; $D_{\text{ж}}$ — плотность жидкости; m — навеска минерала; Δm , ΔV , $\Delta D_{\text{ж}}$ — соответствующие погрешности измерений (при определении объема пробы по формуле $V = m D_{\text{ж}}/\rho$).

Для плотности циркона, определенной взвешиванием в воде,

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \frac{4,56}{1,00} \cdot 0,0002 + \frac{4,56}{5,68} \cdot 0,0002 + \\ &+ \frac{(4,56)^2}{5,68 \cdot 1,00} \cdot 0,0006 = 0,0033 \text{ г/см}^3; \end{aligned}$$

определенной взвешиванием в тяжелой жидкости,

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \frac{4,56}{2,03} \cdot 0,001 + \frac{4,56}{5,68} \cdot 0,0002 + \\ &+ \frac{(4,56)^2}{5,68 \cdot 2,03} \cdot 0,0006 = 0,0035 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

Следовательно, для данного кристалла циркона значение плотности установлено с возможной погрешностью $\pm(0,0033 \div 0,0035)$ г/см³ и находится в интервале от 4,554 до 4,562 г/см³. Относительная погрешность $\Delta\rho_{\text{отн}} = (\Delta\rho/\rho) \cdot 100\% = 0,077\%$. При одинаковой абсолютной погрешности относительная тем меньше, чем выше значение плотности.

Из формулы абсолютной погрешности следует, что она уменьшается с увеличением навески минерала и плотности жидкости и с уменьшением плотности минерала. При гидростатическом взвешивании погрешность сильнее всего зависит от точности определения объема минерала. Повышение точности, следовательно, можно обеспечить увеличением навески и использованием жидкостей с большей плотностью (если она найдена с высокой точностью).

В табл. 9 приведены значения абсолютной погрешности, вычисленной по формуле Вольфа для минералов с разной плотностью в зависимости от навески и плотности жидкости. Эти данные можно использовать для оценки погрешности (при указанной выше точности измере-

Таблица 9

Абсолютная погрешность измерения плотности

| Плотность минерала, г/см ³ | Навеска минерала, г | | | | | |
|---|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 |
| При взвешивании в жидкости с плотностью 0,8 г/см ³ | | | | | | |
| 2,0 | 0,0195 | 0,0093 | 0,0059 | 0,0042 | 0,0034 | 0,0032 |
| 2,5 | 0,0290 | 0,0135 | 0,0083 | 0,0058 | 0,0044 | 0,0041 |
| 3,0 | 0,0403 | 0,0184 | 0,0111 | 0,0074 | 0,0056 | 0,0052 |
| 3,5 | 0,0541 | 0,0242 | 0,0143 | 0,0094 | 0,0069 | 0,0064 |
| 4,0 | 0,0690 | 0,0306 | 0,0178 | 0,0114 | 0,0082 | 0,0076 |
| 5,0 | 0,1048 | 0,0322 | 0,0260 | 0,0161 | 0,0095 | 0,0088 |
| 10,0 | 0,3975 | 0,1665 | 0,0895 | 0,0510 | 0,0318 | 0,0279 |
| При взвешивании в жидкости с плотностью 1,0 г/см ³ | | | | | | |
| 2,0 | 0,0144 | 0,0060 | 0,0032 | 0,0017 | 0,0011 | 0,0009 |
| 2,5 | 0,0217 | 0,0090 | 0,0047 | 0,0026 | 0,0015 | 0,0012 |
| 3,0 | 0,0286 | 0,0126 | 0,0066 | 0,0036 | 0,0021 | 0,0016 |
| 3,5 | 0,0417 | 0,0168 | 0,0088 | 0,0048 | 0,0027 | 0,0020 |
| 4,0 | 0,0528 | 0,0216 | 0,0112 | 0,0060 | 0,0034 | 0,0025 |
| 5,0 | 0,0810 | 0,0330 | 0,0170 | 0,0090 | 0,0050 | 0,0037 |
| 10,0 | 0,3120 | 0,1260 | 0,0640 | 0,0330 | 0,0175 | 0,0123 |
| При взвешивании в жидкости с плотностью 2,0 г/см ³ | | | | | | |
| 2,0 | 0,0082 | 0,0034 | 0,0018 | 0,0010 | 0,0007 | 0,0005 |
| 2,5 | 0,0121 | 0,0049 | 0,0026 | 0,0014 | 0,0009 | 0,0006 |
| 3,0 | 0,0168 | 0,0063 | 0,0036 | 0,0020 | 0,0012 | 0,0008 |
| 3,5 | 0,0226 | 0,0091 | 0,0048 | 0,0026 | 0,0015 | 0,0011 |
| 4,0 | 0,0284 | 0,0116 | 0,0064 | 0,0032 | 0,0018 | 0,0014 |
| 5,0 | 0,0430 | 0,0175 | 0,0090 | 0,0047 | 0,0027 | 0,0020 |
| 10,0 | 0,1610 | 0,0650 | 0,0330 | 0,0170 | 0,0090 | 0,0063 |

ния на отдельных операциях). Погрешность можно снизить, если методика работы позволяет увеличить точность хотя бы на одной стадии измерений. Лишь при определении плотности легкого минерала в больших навесках и в относительно тяжелой жидкости погрешность измерения становится меньше $0,001 \text{ г/см}^3$.

Оценка результатов измерений

При многократных определениях плотности одной и той же пробы можно получить среднее значение плотности и найти разные виды случайных ошибок. Если вычислением погрешности предвзвоят процесс измерения, то случайные ошибки определяют по конкретным результатам измерений. В ходе опыта наихудшее сочетание отклонений возникает достаточно редко, чаще встречаются отклонения с противоположным знаком на разных операциях, взаимно компенсирующие друг друга. Поэтому случайные ошибки измерения, как правило, меньше вычисляемой априорно погрешности.

Среди случайных ошибок различают [17, 26, 60, 78] ошибки единичного измерения и ошибки среднего значения. Последние уменьшаются по сравнению с ошибками единичных измерений пропорционально количеству измерений. Следовательно, чем больше повторных наблюдений даже при одинаковом разбросе значений, тем точнее можно определить среднее арифметическое значение плотности. При соблюдении методики измерений все отклонения полученных результатов от фактического значения плотности носят случайный характер и в общем виде подчиняются закону нормального распределения (закону Гаусса). Поэтому случайные ошибки рассчитывают, принимая распределение отклонений за нормальное [26, 78].

Главной величиной для вычисления всех типов случайных ошибок является один из основных параметров нормального распределения — среднее квадратическое (или стандартное) отклонение. Его значение определяется отклонениями всех конкретных результатов измерений от среднего арифметического значения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}},$$

где σ — среднее квадратическое отклонение; x — конкретные результаты измерений; \bar{x} — среднее арифметическое значение; n — число измерений.

Из основных положений теории вероятностей следует, что случайная величина, распределенная в соответствии с законом Гаусса, гораздо чаще имеет малые отклонения от среднего значения, чем более заметные. Вероятность появления значительных отклонений столь мала, что их нельзя считать случайными. Мерой же случайных отклонений служит среднее квадратическое (или стандартное) отклонение.

Случайная величина, распределенная нормально, может отклоняться от своего среднего значения на величину, меньшую чем $\pm 3\sigma$,

с вероятностью $F(t)$ [17, 26, 60, 78]. Таким образом, вероятность получить какой-либо результат в доверительном интервале $\bar{x} \pm t\sigma$ определяется заданным нормированным отклонением t .

| t | $F(t)$ | t | $F(t)$ |
|-----|--------|-----|--------|
| 0,0 | 0,000 | 2,0 | 0,954 |
| 0,5 | 0,383 | 2,5 | 0,988 |
| 1,0 | 0,683 | 3,0 | 0,997 |
| 1,5 | 0,866 | 3,5 | 0,999 |

Следовательно, отклонение одного какого-либо результата от среднего значения на величину, большую 3σ , очень маловероятно и теоретически возможно лишь в трех случаях из тысячи. Если такой результат появился среди только нескольких десятков, его надо рассматривать как аномальный и не принимать во внимание. Естественно, что после отбраковки весьма сомнительных результатов приходится заново вычислять главные статистические параметры: среднее арифметическое значение и среднее квадратическое отклонение.

Стандартное отклонение σ принимают за среднюю квадратическую погрешность единичного измерения; средняя квадратическая погрешность среднего значения меньше:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$

Среднее квадратическое отклонение σ или $\sigma_{\bar{x}}$ дает возможность определить доверительный интервал, в который с вероятностью 0,68 попадает единичное наблюдение или среднее значение. В доверительном интервале 2σ по обе стороны от среднего значения искомая величина находится с надежностью 0,95, т. е. лишь в 5 случаях из 100 эта величина может оказаться за пределами интервала. Величины 3σ или $3\sigma_{\bar{x}}$ рассматриваются как предельные, $0,8\sigma$ или $0,8\sigma_{\bar{x}}$ — простые погрешности.

Погрешности измерений можно рассмотреть на примере многократного определения плотности изделия из селенита. Наблюдения выполняли разные лица. Масса изделия 16,0770 г, ориентировочное значение плотности $2,3 \text{ г/см}^3$, объем находили взвешиванием в воде. Эти данные позволяют вычислить погрешность измерения ($\Delta\rho = \pm 0,0007 \text{ г/см}^3$), которая в первую очередь зависит от погрешности в определении плотности воды из-за большого объема пробы. Результаты конкретных измерений $\rho_{4/v}^t$ приведены в табл. 10 (первый столбец), даны также все промежуточные величины, необходимые для расчета статистических параметров. В нижней строчке этой таблицы приведены суммы: значений признака (можно подсчитывать сумму лишь меняющихся значащих цифр), отклонений от среднего арифметического (абсолютная сумма отклонений должна быть равна нулю, аномалии связаны с округлением среднего значения), квадратов отклонений.

Схема вычисления случайных погрешностей измерений

| Первичные результаты | | | Принятые результаты | | |
|----------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| x | $x - \bar{x}$ | $(x - \bar{x})^2 \cdot 10^8$ | x' | $x' - \bar{x}'$ | $(x' - \bar{x}')^2 \cdot 10^8$ |
| 2,2969 | +0,0005 | 25 | 2,2969 | +0,0002 | 4 |
| 2,2976 | +0,0012 | 144 | 2,2976 | +0,0009 | 81 |
| 2,2934 | -0,0030 | 900 | — | — | — |
| 2,2972 | +0,0008 | 64 | 2,2972 | +0,0005 | 25 |
| 2,2975 | +0,0011 | 121 | 2,2975 | +0,0008 | 64 |
| 2,2957 | -0,0007 | 49 | 2,2957 | -0,0010 | 100 |
| 2,2958 | -0,0006 | 36 | 2,2958 | -0,0009 | 81 |
| 2,2961 | -0,0003 | 9 | 2,2961 | -0,0006 | 36 |
| 2,2972 | +0,0008 | 64 | 2,2972 | +0,0005 | 25 |
| 2,2966 | +0,0002 | 4 | 2,2966 | -0,0001 | 1 |
| +22,9 0,0640 | +0,0046 -0,0046 | 1416 | +20,61 0,0606 | +0,0029 -0,0026 | 417 |

По первичным результатам находим

$$\bar{x} = 2,29 + \frac{0,0640}{10} = 2,2964 \text{ г/см}^3; \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{1416 \cdot 10^{-8}}{10-1}} = 0,00125 \text{ г/см}^3.$$

Грубые отклонения, выходящие за пределы интервала $2,2964 \pm \pm 3 \cdot 0,00125 \text{ г/см}^3$, отсутствуют, но результат 2,2934 отличается от среднего значения на 0,0030. Вероятность появления такого отклонения меньше 2%, но оно отмечается в одном случае из десяти. По абсолютной величине это отклонение тоже резко отличается от других (более чем в 2 раза). Поэтому от указанного результата есть основания отказаться и вести расчет случайных погрешностей лишь по 9 результатам:

$$\bar{x}' = 2,29 + \frac{0,0606}{9} = \frac{20,6706}{9} = 2,2967 \text{ г/см}^3;$$

$$\sigma_{x'} = \sqrt{\frac{417 \cdot 10^{-8}}{9-1}} = 0,00072 \text{ г/см}^3.$$

Здесь разброс значений меньше и среднее квадратическое отклонение единичного наблюдения близко к погрешности измерения. Стандартное отклонение среднего значения стало также меньше: $\sigma_{\bar{x}'} = 0,00024 \text{ г/см}^3$, а само среднее значение с большой надежностью следует ожидать в интервале $2,2962 - 2,2972 \text{ г/см}^3$. Отклонение среднего значения в рассмотренном примере все-таки велико при имеющемся числе наблюдений, что может быть объяснено личными ошибками разных исследователей.

При определении плотности пирита гидростатическим взвешиванием в воде погрешность измерения для навески минерала 2 г

составляет $0,0090 \text{ г/см}^3$ (плотность пирита около 5 г/см^3). Четырехкратное определение дало следующие значения плотности: $5,0037$; $5,0046$; $5,0030$; $5,0051 \text{ г/см}^3$. По этим данным найдены: среднее значение $5,0041$; среднее квадратическое отклонение $0,00093 \text{ г/см}^3$. Следовательно, предельное отклонение единичного измерения в данной серии не превышает $0,0028 \text{ г/см}^3$, т. е. в 3 раза меньше погрешности измерения; предельное же отклонение среднего значения меньше еще почти в 2 раза.

Разновидности метода

Принцип измерения объема минеральной пробы путем взвешивания ее в жидкости используется в целом ряде схем определения плотности, представляющих собой модификации метода гидростатического взвешивания. Некоторые из этих схем упрощают аппаратуру и процедуру измерений при снижении точности. Другие видоизменения связаны с приспособлением этого метода для небольших по объему проб, мелкозернистых фракций, чешуйчатых или тонковолокнистых минералов. Наконец, некоторые усовершенствования методики направлены на повышение точности измерений, что достигается усложнением аппаратуры или использованием специальных эталонов.

Ареометры постоянного объема, пружинные гидростатические весы Жоли [42, 43] и рычажные измерители плотности [57] приспособлены для быстрого определения плотности твердых тел вообще, минералов и горных пород в частности, с точностью до $0,005-0,010 \text{ г/см}^3$ при навесках в десятки и сотни граммов.

Ареометр постоянного объема (рис. 2) состоит из поплавка-луковицы, стержня и двух чашек для размещения навески и гирь. Одна чашка располагается на верхнем конце стержня, другая, предназначенная для определения объема пробы, — под луковицей, эта чашка погружена в жидкость. Ареометр опускают в жидкость до определенной постоянной метки на стержне и стабилизируют это положение, размещая на верхней чашке необходимое количество гирь с массой P_1 . На эту же чашку кладут пробу, сохраняя объем погруженной части ареометра снятием части гирь. Оставшиеся гири массой P_2 вместе с пробой уравнивают ареометр в жидкости. По разности $P_1 - P_2$ находят навеску вещества m .

Затем пробу перекладывают на нижнюю чашку ареометра, добавляя груз на верхнюю, чтобы уравновесить ареометр в жидкости в том же положении. Если P_3 — груз на верхней чашке, то [42, 43]

$$\text{объем пробы } V = \frac{P_3 - P_2}{D_{\text{ж}}}; \quad \text{плотность } \rho = \frac{P_1 - P_2}{P_3 - P_2} D_{\text{ж}}.$$

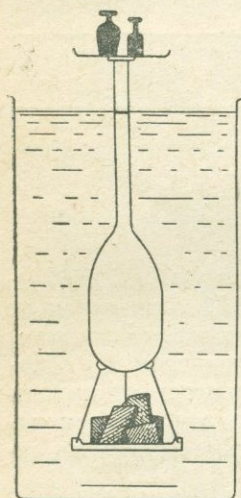


Рис. 2. Ареометр постоянного объема.

Поправками на условия определения обычно пренебрегают из-за небольшой точности измерений. При необходимости их можно ввести по рассмотренным выше формулам.

Аналогичным способом определяют плотность на гидростатических весах Жоли [42] и рычажных измерителях плотности — денситометрах [57], при работе на которых пробу подвешивают к стойке и погружают в жидкость для определения ее объема. Денситометры наиболее удобны для измерения плотности и объемной массы горных пород разного сложения.

Для маленьких навесок (0,02—0,50 г) предложена [61] специальная малообъемная колбочка из легкоплавкого стекла, в которой размещают пробу. Все взвешивания проводят на пробирных весах с точностью 0,00003 г, откуда $\Delta V_m = 0,00012 \text{ см}^3$. Гидростатическое взвешивание осуществляют в этиловом спирте и бромформе с погрешностью $\Delta D_{\text{ж}} = 0,001 \text{ г/см}^3$. Стандартное отклонение среднего значения, вычисленное по 13 опубликованным результатам, составляет 0,013 г/см³ при плотности 4,83 г/см³. Миниатюрная подвесная система и более точное взвешивание уменьшают погрешности измерения навески, объема минерала и его плотности, но это снижение меньше ожидаемого из-за невысокой точности определения плотности жидкости.

Предложен также способ определения плотности минерала по средней плотности системы минерал + пластичное вещество (воск, парафин, канифоль, свинец и т. д.) с известной плотностью [19]. Смесь компонентов спрессовывают в брикет, средняя плотность которого определяется гидростатическим взвешиванием. Для вычисления плотности минерала необходимо знать его навеску m , массу связующего вещества $m_{\text{св}}$, общую массу системы $m_{\text{общ}} = m_{\text{св}} + m$, плотность связующего вещества $\rho_{\text{св}}$ и среднюю плотность системы $\rho_{\text{ср}}$. По этим данным находят [19]

$$V_{\text{общ}} = \frac{m_{\text{общ}}}{\rho_{\text{ср}}}; \quad V_{\text{св}} = \frac{m_{\text{св}}}{\rho_{\text{св}}}; \quad \rho_{\text{т/взд}} = \frac{m}{V_{\text{общ}} - V_{\text{св}}}.$$

Этот метод дает хорошие результаты при определении плотности асбестов [31, 79], он пригоден для порошковых проб и волокнистых или чешуйчатых масс, позволяет определять плотность с точностью до 0,01 г/см³.

Близкая к рассмотренной схема определения плотности основана на измерении объема системы по потере веса при взвешивании в воде [20]:

$$\rho = \frac{P_{\text{п.м}} - P_{\text{п}}}{\frac{P_{\text{п.м}} - P_{\text{п.м.в}}}{Q_{\text{т}}} - \frac{P_{\text{п.м}} - P_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}}}},$$

где $P_{\text{п.м}}$ — масса «королька» парафина с минералом; $P_{\text{п}}$ — масса парафина; $P_{\text{п.м}} - P_{\text{п}}$ — навеска минерала; $P_{\text{п.м}} - P_{\text{п.м.в}}$ — масса вытесненной корольком воды; $\rho_{\text{п}}$ — плотность парафина.

Увеличение точности измерений методом гидростатического взвешивания (до $0,0001—0,000001$ г/см³) достигается повышением точности определения плотности жидкости. Часто этого можно добиться, одновременно измеряя вес пробы в жидкости и плотность жидкости с помощью специально отградуированного поплавка, уравновешиваемого в термостатированном сосуде [36].

Описывается в литературе и дифференциальный метод определения плотности гидростатическим взвешиванием [36]. Он предназначен для выявления различий в плотности двух одинаковых по объему проб, изготовленных в виде цилиндров и взвешиваемых с высокой точностью в одной и той же жидкости. Нередко в подобных случаях измеряют лишь разницу веса пробы и эталона в рабочей жидкости, плотность которой с высокой точностью и не требуется знать.

ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Определение плотности минералов в пикнометрах является одним из наиболее точных и доступных методов, не требующих сложного оборудования. Пикнометрический метод широко распространен не только в минералогических лабораториях. Полученные с его помощью результаты преобладают в справочной литературе. Преимущество пикнометрического метода заключается в измерении плотности во всем диапазоне значений, но для сохранения высокой точности метод требует навесок в несколько граммов.

Типы пикнометров и контроль их качества

Пикнометр представляет собой колбочку, специально приспособленную для строгого контроля уровня жидкости в ней. Наиболее распространены стеклянные пикнометры разной формы, изготавливаемые чаще всего в стеклодувной мастерской. Реже встречаются пикнометры из кварцевого стекла, для крупнообъемных проб применяют и металлические пикнометры [10, 57, 68, 79]. По объему различают большие пикнометры, вмещающие $25—100$ см³ жидкости, обычные минералогические емкостью $1—5$ и микропикнометры с внутренним объемом $0,2—0,1$ см³ и меньше [10, 57]. Для минералогических исследований наиболее удобны пикнометры объемом несколько кубических сантиметров, позволяющие работать с навесками $0,3—5,0$ г и дающие точность до $0,001—0,0005$ г/см³. Применение микропикнометров в настоящее время ограничено в связи с появлением других методов.

Пикнометры имеют сферическую, коническую или цилиндрическую форму самого сосуда с плавным переходом к горлышку, закрываемому пробкой того или иного типа (рис. 3). Изредка применяют пикнометры длинноцилиндрической, пипеткообразной формы, в виде изогнутой трубки с раздувом, двугорлые, с капиллярным горлом и т. д. [10, 36, 42, 43, 57].

Уровень жидкости в пикнометре, т. е. его номинальный внутренний объем, фиксируют преимущественно двумя способами. У пикнометров с относительно широким горлышком (диаметром 3—5 мм)

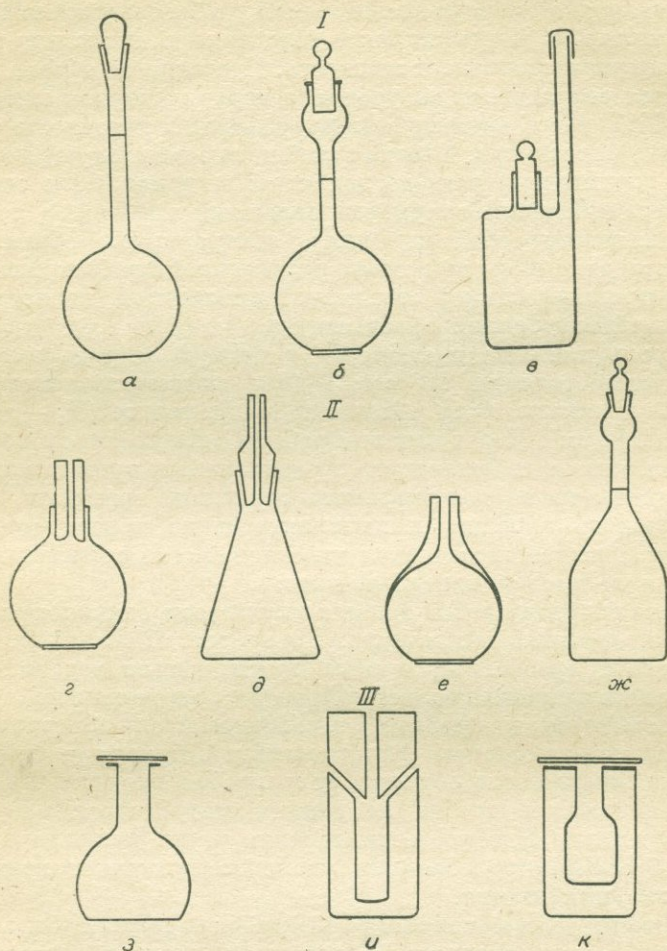


Рис. 3. Типы пикнометров.

I — крупнообъемные (уменьшено): *а, б* — с широким горлышком, *в* — с дополнительным капилляром; *II* — емкостью 1—5 см³ (несколько уменьшено): *г, д* — с капиллярными пробками, *е* — с капиллярным горлышком, *ж* — широкогорлый; *III* — микропикнометры (увеличено): *з* — Сыромятникова, *и* — Винчелла, *к* — из кварцевого стекла.

на трубке горлышка имеется кольцевая риска, при заполнении пикнометра жидкостью нижний край мениска устанавливают по этой риске. В зависимости от смачиваемости стенок сосуда мениск может быть вогнутым или выпуклым. Сравнительно большое поперечное сечение горла пикнометра и трудность точного фиксирования

положения мениска ограничивают применение этого способа крупно-объемными пикнометрами, где погрешность в установлении постоянного объема соизмерима с погрешностями на других операциях.

Для минералогических исследований удобнее пикнометры с вставным капилляром. Через широкое горлышко в пикнометр засыпают пробу минерала и заливают жидкость. Постоянство объема жидкости достигается совпадением ее уровня с верхним торцом капиллярной пробки. Небольшой диаметр капилляра повышает точность определения объема пикнометра. Иногда с этой целью используют пикнометры с двумя горлышками разного диаметра: широкое после заполнения пикнометра минералом закрывают сплошной пробкой, а по узкому, представляющему собой капилляр, контролируют объем. Микропикнометры закрывают тщательно подогнанной пробочкой с капилляром или пришлифованной стеклянной пластинкой, полностью ограничивающей внутренний объем сосуда.

Контроль качества пикнометра в первую очередь заключается в проверке постоянства его веса P (т. е. массы уравнивающих его гирь) и емкости (или объема) $P_4 - P$, точнее $(P_4 - P)/Q_4$ при $Q_4 = 1,0000 \text{ г/см}^3$. Перед началом работы с пикнометром необходимо убедиться, что он соответствует предъявляемым требованиям.

1. Пикнометр не должен иметь заусениц, трещинок, остатков шлифовального порошка в капилляре и на поверхности самого пикнометра, выкрашивающихся участков, легко смывающихся надписей или налетов и капель жидкости.

2. Капиллярная пробка должна плотно и на одинаковую глубину входить в горлышко пикнометра. По притертой поверхности между горлышком и пробкой не должна просачиваться вода или другая используемая в работе жидкость. Проверить это можно по отсутствию капель в стыке между пробкой и горлышком после обтирания пикнометра или по намоканию фильтровальной бумаги у стыка через несколько минут после обтирки, если пробка входит неплотно.

3. Капиллярная пробка не должна углубляться в пикнометр ниже горлышка. Удобно, если нижняя часть капилляра сделана воронкообразной, что облегчает удаление пузырьков воздуха при закрытии пикнометра.

4. Верхняя часть капиллярной пробки должна быть хорошо отполирована, что помогает фиксации уровня жидкости в момент выравнивания мениска с торцом пробки. Если используют широкогорлый пикнометр со сплошной пробкой, надо четко контролировать постоянство положения мениска относительно круговой риски.

Указанные условия облегчают сохранение емкости пикнометра постоянной и позволяют проводить измерения без грубых погрешностей. Протечка пикнометра вызывает быстрое снижение уровня воды в капилляре из-за ее просачивания на стыке, что изменяет вес пикнометра с водой, не позволяет добиться его постоянства и приводит к ошибкам в определении объема минерала.

Определение констант пикнометра

Предварительно найденные константы пикнометра P и P_4 или $P_4 - P$ позволяют при определении плотности минерала проводить лишь два взвешивания пикнометра с минералом: сухого и с водой. Точность определения констант пикнометра и сохранение их значений во многом способствуют повышению производительности измерений. Кроме того, определение констант позволяет выявить все особенности данного пикнометра и этим уменьшить возможные ошибки.

Первую константу — массу пустого сухого пикнометра P — устанавливают неоднократным взвешиванием на аналитических или микрохимических весах. Пикнометр после промывки и контроля пригодности высушивают при комнатной температуре или, после промывки водой, — в термостате при температуре не более $95-105^\circ\text{C}$. Пикнометр, закрытый пробкой, взвешивают 4—5 раз (во избежание грубых ошибок при работе с 2—3 пикнометрами нужно сверить номера на пикнометре и пробке). Расхождения между результатами взвешивания не должны превышать $0,0001\text{ г}$ (при работе с аналитическими весами). Если масса пикнометра изменяется, необходимо проверить, полностью ли он высушен; наклоняя пикнометр, удалить влажный воздух. За константу P принимают среднее значение, полученное из результатов, различающихся не больше чем на $0,0001\text{ г}$: После промывки и сушки во избежание загрязнения пикнометр можно брать только с помощью пинцета (медицинского или с резиновыми наконечниками), специального зажима или полоски плотно скрученной бумаги.

Емкость пикнометра $P_4 - P$ устанавливают взвешиванием пикнометра с водой при температуре воды t_v с последующим пересчетом массы воды в том же объеме для 4°C . Удобно заранее подготовить дистиллированную воду, прокипятив ее в течение 20—30 мин и охладив до комнатной температуры. Пикнометр заполняют водой, закрывают капиллярной пробкой, протирают снаружи и, взвешивая на весах, получают ориентировочное значение P_t с точностью до $0,1-0,01\text{ г}$. Затем, добавив в пикнометр воды, закрывают его пробкой, протирают снаружи фильтровальной бумагой (не прикасаясь руками непосредственно к пикнометру!) и ставят около весов на 15—20 мин для выравнивания температуры. Пробку вставляют резким движением, с поворотом, чтобы избыток воды сфонтанировал через капилляр, а на верхнем торце пробки осталась капля жидкости. При частичном испарении этой капли пикнометр переносят на чашку весов и взвешивают в момент исчезновения воды с торца капилляра, но до опускания мениска ниже этой поверхности (рис. 4).

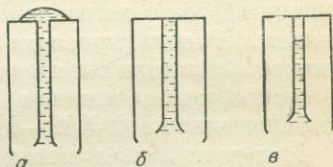


Рис. 4. Положение мениска в капилляре пикнометра.

a — перед взвешиванием; b — в момент взвешивания; c — после взвешивания или при недопустимой потере жидкости.

При работе с пикнометрами, имеющими капиллярную пробку, совпадение значений P_t во многом зависит от постоянства объема, установленного по положению мениска. Объем пикнометра с широким горлышком фиксируется менее точно, так как небольшое отклонение нижней части мениска от кольцевой риски из-за большого диаметра столба жидкости приводит к заметным колебаниям величины P_t . Такие пикнометры необходимо заполнять жидкостью на 0,5—1 мм выше метки и выждать испарения излишков воды. Расхождения значений P_t при одной и той же температуре не должны превышать 0,0002—0,0004 г. Для расчета объемной константы пикнометра берут среднее из нескольких определений P_t . При изменении температуры даже на доли градуса значение P_t также изменяется: увеличивается с понижением температуры и уменьшается с ее повышением. Расчет проводят для каждого отдельного значения P_t , в качестве константы тогда принимают среднее значение, найденное по нескольким величинам P_t . Последние также должны различаться не более чем на 0,0002—0,0003 г.

Для достижения высокой точности измерений надо точно знать температуру воды в пикнометре. Наиболее простой путь — выдерживать воду перед заполнением пикнометра, а затем пикнометр с водой перед взвешиванием вблизи аналитических весов. Если температура в помещении сохраняется постоянной, ее и принимают за искомую величину t_0 .

Другой путь заключается в выдерживании пикнометра в сосуде с водой, подготовленной для заполнения пикнометра. Наполненный водой пикнометр приобретает температуру воды в сосуде, близкую к комнатной. В этом случае перенос пикнометра на весы не сопровождается заметным изменением температуры в нем, но последняя определяется более надежно по температуре воды в сосуде. При этом необходимо быстро оттереть пикнометр от капель воды, чтобы он не успел нагреться от рук. Вода в пикнометре может нагреться даже от близко расположенной лампы или от пинцета, долго находившегося в руках. Повышение температуры воды в закрытом пикнометре увеличивает ее объем, и капля воды над капилляром становится более крупной.

Третий путь определения температуры воды в объеме пикнометра при его взвешивании заключается в выдерживании пикнометра в термостате при заданной температуре, обычно несколько выше комнатной. При этой температуре уровень жидкости доводят до необходимой метки, пикнометр подготавливают к взвешиванию. Его можно проводить и при более низкой (комнатной) температуре, не обращая внимания на снижение уровня жидкости. В течение нескольких минут, затрачиваемых на взвешивание, потери на испарение через капилляр незначительны; количество воды в объеме пикнометра соответствует той температуре, которую пикнометр с водой приобрел в термостате. Естественно, что при любом методе термометры должны быть проверены по температурам плавления или кипения калибровочных веществ [43].

Приведение массы пикнометра с водой к температуре 4° С осуществляется по формуле

$$P_4 - P = \frac{(P_t - P) Q_4}{Q_4 + \beta (t - 4) Q_t},$$

где P_t — масса пикнометра с водой при температуре взвешивания t ; P — масса сухого пикнометра; Q_4 — плотность воды при 4° С (0,999973 г/см³, часто принимают 1,0000); Q_t — плотность воды при температуре взвешивания; β — коэффициент объемного расширения материала пикнометра (для обычного стекла 0,000025 1/°С).

Знаменатель этой формулы зависит только от температуры взвешивания и может быть рассчитан заранее (табл 11). Коэффициент объемного расширения кварцевого стекла 0,000002 1/°С, и величина $[Q_4 + \beta (t - 4) Q_t]$ при комнатной температуре отличается от единицы менее чем на 0,004%; таким расхождением обычно пренебрегают.

Таблица 11

Значения знаменателя в формуле расчета константы $P_4 - P$ стеклянного пикнометра в зависимости от температуры

| $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_4 + \beta (t - 4) Q_t$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_4 + \beta (t - 4) Q_t$ |
|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------------|
| 11 | 0,99978 | 21 | 0,99842 |
| 12 | 0,99970 | 22 | 0,99822 |
| 13 | 0,99960 | 23 | 0,99801 |
| 14 | 0,99949 | 24 | 0,99779 |
| 15 | 0,99937 | 25 | 0,99756 |
| 16 | 0,99924 | 26 | 0,99733 |
| 17 | 0,99910 | 27 | 0,99708 |
| 18 | 0,99895 | 28 | 0,99683 |
| 19 | 0,99878 | 29 | 0,99657 |
| 20 | 0,99860 | 30 | 0,99629 |

Рассмотрим на конкретном примере расчет констант пикнометра. Взвешивание сухого пикнометра после промывок его и просушек дало следующие результаты: 8,3457; 8,3428; 8,3429; 8,3430; 8,3429; 8,3428 г. Первый результат, как заметно отличающийся от остальных и, вероятно, ошибочный, отбрасываем, а за константу принимаем среднее значение из пяти: $P = 8,3429$ г. Разброс относительно среднего можно использовать для оценки точности константы пикнометра.

Заполненный прокипяченной и остуженной до комнатной температуры водой пикнометр после выравнивания температуры в течение 20 мин около весов и установления уровня жидкости трижды взвешен при температуре воздуха 20° С: 13,2218; 13,2220; 13,2218 г. Среднее значение $P_{20} = 13,2219$ г, откуда

$$P_4 - P = \frac{(13,2219 - 8,3429) \cdot 1,0000}{0,99860} = \frac{4,8790}{0,99860} = 4,8858 \text{ г};$$

$$P_4 = 13,2287 \text{ (масса пикнометра с водой при } 4^\circ \text{ С)}.$$

Константа $P_4 - P$ была проверена после выдержки пикнометра в сосуде с водой при $t_s = 23^\circ \text{C}$. Прогретый до такой температуры пикнометр, заполненный до необходимого уровня водой, взвешивали дважды: 13,2190 и 13,2192 г; в среднем $P_{23} = 13,2191$ г. Тогда

$$P_4 - P = \frac{13,2191 - 8,3429}{0,99801} = 4,8859 \text{ г.}$$

Повторяемость значений P_i и совпадение $P_4 - P$ в пределах погрешности измерений позволяют за константу объема принять величину $4,8858 \text{ г} : 1,0000 \text{ г/см}^3 = 4,8858 \text{ см}^3$. Константой пикнометра будет и $\lg(P_4 - P) = \lg 4,8858 = 0,68893$; эту величину также используют иногда при расчете плотности минералов. Со временем константа P может измениться (чаще она уменьшается из-за откола стекла с наружной стороны пикнометра или пробки). Если на емкость пикнометра это не повлияло, используют новое значение P , вводя в константу P_4 поправку, соответствующую изменению веса сухого пикнометра. Выкрашивание стекла внутри пикнометра вынуждает заново измерять его емкость.

Взвешивание пикнометра с минералом

При использовании пикнометра с выверенными константами определение плотности заключается во взвешивании пикнометра с минералом: сухого и с водой. Для пикнометрического определения удобнее максимально однородная по размеру фракция минерала. После отсева на ситах мономинеральную фракцию, намеченную для исследования, промывают в спирте или ацетоне для удаления пылевидных частичек, подсушивают без сильного нагрева и проверяют чистоту материала. Чем крупнее зерна минерала, тем надежнее получают результаты, тем выше сходимость повторных определений. Размер зерен лимитируется диаметром горлышка пикнометра, наличием сростков и включений в минерале. Пикнометрический метод достаточно трудоемок, и поэтому на чистоту материала следует обратить особое внимание.

Подготовленную для определения пробу высыпают в пикнометр, заполняя его на $1/3 - 1/4$. Если материала мало, целесообразно взять пикнометр меньшей емкости, но во всех случаях уменьшение навески снижает точность определения. Желательна навеска не меньше 3—5 г, но иногда приходится работать и с навесками 0,3—0,4 г. При малых навесках целесообразно использовать другие методы, более простые и дающие точность, соответствующую точности пикнометрического метода при таких навесках. Размещение очень маленькой навески в большом пикнометре приводит к неоправданному возрастанию поправок на температуру воды в пикнометре; обратное соотношение снижает точность определения объема пробы.

Сухой пикнометр с минералом взвешивают дважды, контролируя массу гирь и разновесов. Навеску минерала находят по разности $P_m - P = m$, где P_m — масса гирь, эквивалентных массе пикнометра

с минералом; P — масса гирь, уравновешивающих пустой пикнометр (константа пикнометра). Расхождение результатов взвешивания P_m не должно превышать точности работы на используемых весах (обычно не более 0,0001 г). Если в ходе дальнейших операций произошел выброс части материала, навеску после определения веса пикнометра с минералом и водой аккуратно удаляют, подсушивают и снова взвешивают. При расчете используют найденное в конце измерений значение массы пробы (навески).

Пикнометр с минералом заполняют прокипяченной дистиллированной водой так, чтобы она покрыла навеску. Теперь необходимо удалить воздух не только из пространства между зернами, что легко сделать пересыпанием пробы при поворачивании наклоненного пикнометра, но и из трещинок в отдельных зернах. Если проба достаточно крупнозернистая, зерна монолитные, а залитая в пикнометр вода не содержит воздуха, отгонка воздуха из навески осуществляется легко. Сперва пробу пересыпают, наклоняя пикнометр и поворачивая его; крупные пузырьки воздуха при этом поднимаются вверх. Затем пикнометр, частично наполненный прокипяченной водой, опускают в горячую воду. Надежнее всего пикнометр (без пробки) подвесить на нитке в стакане с дистиллированной водой (рис. 5), поставленном на электроплитку. Кипячение продолжается 20—30 мин, за это время воздух из тонких трещинок в минерале практически весь удалится, а поры заполнятся водой.

Пикнометр подвешивают в стакане таким образом, чтобы вода из стакана не заливалась в пикнометр, но та его часть, которая заполнена минералом, все время должна быть погружена в кипящую воду. Необходимо постоянно присматривать за пикнометром: доливать воду в стакан до необходимого уровня, следить, чтобы зерна не флотировались и не выбрасывались из пикнометра при интенсивном выделении пузырьков воздуха, не допускать кипения воды в самом пикнометре.

Первоначально в пикнометре появляется большое количество пузырьков воздуха, вместе с которыми на поверхность могут подняться и зерна минерала. Затем количество пузырьков уменьшается, но они продолжают возникать среди зерен пробы до конца нагревания. Через 20—25 мин в пикнометре, как правило, образуются лишь пузырьки, заполненные парами воды. После нагрева на водяной бане пикнометр снимают на часовое стекло или специальную подставку, освобождают от нити подвеса и удаляют оставшиеся пузырьки пересыпанием пробы. Далее пикнометр остужают на воздухе или в сосуде с водой, заполняют подготовленной водой и выдерживают до выравнивания температуры воды в нем и температуры воздуха

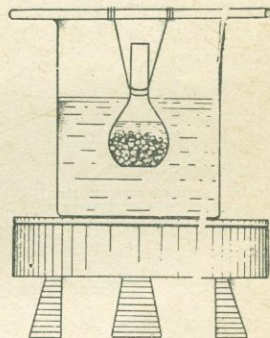


Рис. 5. Подвешивание пикнометра при нагревании для удаления воздуха из пор в зернах минерала.

в помещении еще 15—20 мин или ставят в термостат. Добавив воды, закрывают затем пикнометр пробкой и подготавливают к взвешиванию. В момент выравнивания положения мениска в соответствии с принятым при калибровке пикнометр взвешивают, находя значение $P_{м.в}$ при установленной температуре. Пикнометр открывают, добавляют воды, закрывают, выравнивают мениск и снова взвешивают при известной температуре, повторяя эту операцию несколько раз.

Если каждое последующее взвешивание дает повышенную величину $P_{м.в}$ по сравнению с предыдущей, вода в пикнометре еще не остыла и ее объем продолжает уменьшаться, что требует добавления воды для сохранения постоянства объема. Совпадение значений $P_{м.в}$

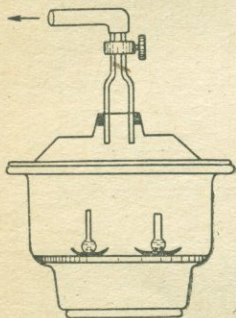


Рис. 6. Вакуумный эксикатор для удаления воздуха из пор в зернах минерала.

в пределах точности взвешивания свидетельствует о стабилизации температуры воды в пикнометре и о постоянстве его фиксированного внутреннего объема.

Другой способ отгона воздуха из пор в зернах минерала и из реализованных плоскостей спайности заключается в вакуумировании пикнометра. Частично заполненный водой пикнометр помещают в эксикатор (рис. 6), соединенный с вакуумным насосом, способным дать разрежение до 10—15 мм рт. ст. (водоструйный или масляный насос). Желательно подключить манометр для контроля разрежения в эксикаторе и трехходовой кран для регулировки разрежения без отключения насоса. Если пузырьки воздуха начинают выделяться

очень интенсивно, это создает угрозу сохранности навески в пикнометре, и поэтому скорость разрежения надо уменьшить. При давлении в эксикаторе около 15—20 мм рт. ст. (2000—2667 н/м²) вода в пикнометре закипает при комнатной температуре. Во избежание выброса материала следует не допускать бурного вскипания, выключив насос и выдержав пикнометр в эксикаторе еще 10—15 мин.

Впустив в эксикатор воздух, пикнометр вынимают, доливают дегазированной водой и выдерживают в помещении для нагрева до комнатной температуры. После выравнивания температуры или термостатирования пикнометр закрывают и взвешивают в момент выравнивания мениска с меткой, находя $P_{м.в}$ и измеряя тем или иным способом температуру воды в пикнометре. Увеличение капли воды над капилляром свидетельствует о продолжающемся нагреве воды в пикнометре после вакуумирования, что может привести к завышению суммарного внутреннего объема. Повторение взвешивания позволяет по среднему значению $P_{м.в}$ точнее найти объем минерала, а учет разброса дает возможность оценить погрешность определения объема.

Вместо неоднократного взвешивания пикнометра с минералом и водой рекомендуется [78] на широком горлышке пикнометра делать несколько кольцевых рисок и повторять взвешивание не после

добавления воды, а в момент выравнивания мениска с очередной рисккой. Для пикнометров с капиллярной пробкой этот способ хотя и возможен, но менее удобен, так как емкость пикнометра связана с постоянством погружения пробки. Если константу P_4 получали без большого разброса, повторные значения $P_{м. в}$ можно находить по ряду положений мениска без добавления воды. Это повышает точность измерений, так как используется среднее значение $P_{м. в}$, найденное при разных P_4 . Кроме того, ускоряется процесс — не требуется выравнивать мениск по одному и тому же уровню.

Э. М. Бонштедт-Куллетская [10] описывает варианты вакуумирования пикнометра. При измерении плотности тонкопористых минералов (в частности, огнеупоров) сухой пикнометр с навеской выдерживают в вакууме 30 мин, затем наполняют водой на воздухе при нормальном давлении. Можно пикнометр с минералом заполнять водой в эксикаторе при пониженном давлении, применяя специальную бюретку для введения воды в пикнометр постепенно, по мере возрастания вакуума. Вакуум-пипетки используют в сочетании с микропикнометром [50] или при измерении плотности сравнительно мелкозернистых проб в пикнометрах с капиллярным горлышком [36].

Наиболее сложно определять плотность тонкозернистых проб. Мелкие зерна хуже смачиваются водой и легче всплывают на ее поверхность, особенно с пузырьками воздуха. Чаще всего флотируются мелкие зерна сульфидов, окислов, силикатов. Такие навески приходится сначала смачивать в пикнометре, постепенно вытесняя воздух нагреванием или вакуумированием и понемногу добавляя воду. Все же отдельные зерна могут застрять на поверхности горла пикнометра и истереться в тонкий порошок при закрывании пикнометра пробкой. В таких случаях, как и при определении плотности растворимых в воде минералов, удобнее применять органические жидкости, лучше смачивающие минерал и не растворяющие его.

Расчет значений плотности

Объем минерала при пикнометрическом методе устанавливают по массе воды M_B , вытесненной минералом из пикнометра [10, 42, 43, 79]:

$$M_B = P_t + m - P_{м. в},$$

где P_t — вес пикнометра с водой при температуре взвешивания; $m = P_m - P$ — навеска минерала; $P_{м. в}$ — вес пикнометра с минералом и водой.

Тогда объем минерала при работе с водой находят по формуле

$$V_m = \frac{M_B}{Q_4} = \frac{P_t + m - P_{м. в}}{Q_4},$$

где Q_4 — плотность воды, заполняющей пикнометр, при стандартных условиях (нередко принимается за 1,0000 г/см³).

Отсюда плотность минерала

$$\rho_{t/\text{взд}}^t = \frac{mQ_4}{P_t + m - P_{\text{м.в}}} = \frac{(P_{\text{м}} - P)Q_4}{P_t + (P_{\text{м}} - P) - P_{\text{м.в}}} = \frac{(P_{\text{м}} - P)}{P_t + (P_{\text{м}} - P) - P_{\text{м.в}}}$$

Эта формула дает значение плотности с точностью до 0,01 г/см³.

Поправки на стандартные условия определения учитывают следующим образом:

$$\rho_{4/v}^t = \rho_{t/\text{взд}}^t (Q_t - \lambda) + \lambda = \frac{(P_{\text{м}} - P)(Q_t - \lambda)}{P_t + (P_{\text{м}} - P) - P_{\text{м.в}}} + \lambda$$

Данная формула при повторении результатов позволяет находить значения плотности с точностью до 0,001 г/см³.

В общем случае, при работе с любой жидкостью, формула для расчета плотности минерала приобретает вид

$$\rho_{4/v}^t = \frac{(P_{\text{м}} - P)(D_{\text{ж}} - \lambda)Q_t}{P_t + (P_{\text{м}} - P) - P_{\text{м.в}}} + \lambda,$$

где $D_{\text{ж}}$ — плотность жидкости, заполняющей пикнометр; Q_t — относительная плотность воды.

При работе со стеклянным пикнометром, изменяющим свой объем в зависимости от температуры из-за теплового расширения материала, расчет плотности при известных константах пикнометра следует вести по формуле [10]

$$\rho_{4/v}^t = \frac{m(Q_t - \lambda)}{[(P_4 + m) - P_{\text{м.в}}] \pm \{(P_4 - P)[\beta(t - 4) - (Q_4 - Q_t)]\}} + \lambda,$$

где $[(P_4 + m) - P_{\text{м.в}}]$ — масса воды, вытесненная минералом; β — коэффициент объемного расширения стекла пикнометра; $(P_4 - P)$ — масса воды в пикнометре при 4° С; $(Q_4 - Q_t)$ — разность относительных плотностей воды; величина в фигурных скобках в знаменателе характеризует температурную поправку к объему пикнометра.

Величины $(Q_t - \lambda)$ при $\lambda = 0,0012$ г/см³ и $[\beta(t - 4) - (Q_4 - Q_t)]$ зависят только от температуры измерения (при работе с водой в стеклянном пикнометре) и могут быть для удобства расчетов вычислены заранее (табл. 12). При комнатной температуре поправка к объему пикнометра имеет отрицательное значение; лишь в интервале от +7 до +4° С она положительна, так как при этой температуре связанное с тепловым расширением стекла изменение емкости пикнометра не компенсирует полностью уменьшения массы воды в том же объеме.

Значения плотности удобно рассчитывать по определенной схеме, учитывающей последовательность операций и облегчающей проверку вычислений (табл. 13). Схема проста и удобна для расчетов вручную или при помощи арифмометра. Результаты обязательно округляют до 0,001 и указывают введение соответствующих поправок:

$$\rho_{19/\text{взд}}^{19} = 4,97 \text{ и } \rho_{4/v}^{19} = 4,959 \text{ г/см}^3.$$

Только многократное повторение определений плотности минерала дает право приводить среднее значение с точностью до 0,0001 г/см³ при обязательном указании погрешности измерений.

Значения поправочных множителей в формуле расчета плотности по данным пикнометрического определения в зависимости от температуры

| $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_t - \lambda$ | $\beta (t-4) - (Q_4 - Q_t)$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_t - \lambda$ | $\beta (t-4) - (Q_4 - Q_t)$ |
|---------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------------|
| 0 | 0,9986 | -0,00023 | 20 | 0,9970 | -0,00137 |
| 5 | 0,9987 | +0,00002 | 21 | 0,9968 | -0,00156 |
| 10 | 0,9985 | -0,00012 | 22 | 0,9966 | -0,00175 |
| 15 | 0,9979 | -0,00070 | 23 | 0,9963 | -0,00196 |
| 16 | 0,9977 | -0,00083 | 24 | 0,9961 | -0,00218 |
| 17 | 0,9976 | -0,00097 | 25 | 0,9959 | -0,00240 |
| 18 | 0,9974 | -0,00113 | 30 | 0,9945 | -0,00368 |
| 19 | 0,9972 | -0,00129 | | | |

Таблица 13

Расчет значений плотности при определении ее пикнометрическим методом с водой

| Дата измерения Минерал № образца № пикнометра | | | 15/V 1974 Олигоклаз 158а 83 | 18/IX 1974 Пирит С-2/16 12 |
|--|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| № п. п. | Обозначения | Способ нахождения | Значения | |
| 1 | P_M | Взвешивание | 16,2154 | 7,1225 |
| 2 | P | Константа | 8,3429 | 6,1838 |
| 3 | m | (1)-(2) | 7,8725 | 0,9387 |
| 4 | P_4 | Константа | 13,2287 | 7,2313 |
| 5 | $P_4 + m$ | (3)+(4) | 24,1012 | 8,1701 |
| 6 | $P_{M.в}$ | Взвешивание | 18,1306 | 7,9813 |
| 7 | $P_4 + m - P_{M.в}$ | (5)-(6) | 2,9706 | 0,1888 |
| 8 | $m / (P_4 + m - P_{M.в})$ | (3)/(7) | 2,6501 | 4,9719 |
| 9 | $\rho_{\text{взд}}^t$ | $\approx (8)$ | 2,65 | 4,97 |
| 10 | $t, ^\circ\text{C}$ | Измерение | 20,5 | 19,0 |
| 11 | $Q_t - \lambda$ | Из таблиц | 0,9969 | 0,9972 |
| 12 | $\rho_{\text{взд}}^t (Q_t - \lambda)$ | (8) · (11) | 2,6419 | 4,9580 |
| 13 | λ | Из таблиц | 0,0012 | 0,0012 |
| 14 | $\rho_{\text{взд}}^t / v$ | (12)+(13) | 2,643 (1) | 4,959 (2) |

**Расчет значений плотности
при определении ее в стеклянном пикнометре с водой**

| Минерал № образца № пикнометра | | | Олигоклас 158а 83 | Пирит С-2/16 12 |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| № п. п. | Обозначения | Способ нахождения | Значения | |
| 1 | P_M | Взвешивание | 16,2154 | 7,1225 |
| 2 | P | Константа | 8,3429 | 6,1838 |
| 3 | m | (1) — (2) | 7,8725 | 0,9387 |
| 4 | P_4 | Константа | 13,2287 | 7,2314 |
| 5 | $P_4 + m$ | (3) + (4) | 21,1012 | 8,1701 |
| 6 | $P_{M, в}$ | Взвешивание | 18,1306 | 7,9813 |
| 7 | $P_4 + m - P_{M, в}$ | (5) — (6) | 2,9706 | 0,1888 |
| 8 | $t, ^\circ\text{C}$ | Измерение | 20,5 | 19,0 |
| 9 | $Q_t - \lambda$ | Из таблиц | 0,9969 | 0,9972 |
| 10 | $m(Q_t - \lambda)$ | (3) · (9) | 7,84809 | 0,93607 |
| 11 | $P_4 - P$ | Константа | 4,8858 | 1,0476 |
| 12 | $[\beta(t-4) - (Q_4 - Q_t)]$ | Из таблиц | -0,00146 | -0,00129 |
| 13 | $(P_4 - P) \cdot [\quad]$ | (11) · (12) | -0,00713 | -0,00135 |
| 14 | Знаменатель | (7) — (13) | 2,96347 | 0,18745 |
| 15 | $\rho_{4/взд}^t$ | (10)/(14) | 2,6482 (7) | 4,9937 (0) |
| 16 | λ | Из таблиц | 0,0012 | 0,0012 |
| 17 | $\rho_{4/v}^t$ | (15) + (16) | 2,6495 | 4,9949 |

Рассмотренная в табл. 13 схема вычислений не учитывает теплового расширения стекла, что влияет на точность определения объема минерала в связи с изменением емкости самого пикнометра. Расчеты, учитывающие эти факторы, приведены в табл. 14 для тех же исходных данных. Конечный результат при введении всех поправок зависит от емкости пикнометра, количества воды, находящейся в нем вместе с минералом (т. е. от заполненности пикнометра навеской) и от температуры воды в пикнометре. Единичный результат опять-таки приводится с точностью до 0,001 г/см³:

$$\rho_{4/v}^{20,5} = 2,649 \pm \Delta\rho = 2,649 \pm 0,001 \text{ г/см}^3.$$

Возможно некоторое усложнение этих схем при использовании десятичных логарифмов [10].

Процесс определения плотности серии образцов в калиброванном пикнометре (с известными константами) замедляется из-за необходимости высушивать пикнометр перед взвешиванием очередной навески.

В связи с этим предложено [27] заполнять навеской невысушенный пикнометр при условии работы с водой. После нахождения $P_{м.в}$ навеску удаляют, пикнометр ополаскивают рабочей жидкостью, обтирают снаружи, засыпают следующую навеску и находят величину $P_m + x$ для очередной пробы. Затем пикнометр заполняют водой и определяют величину $P_{м.в}$. При расчете по формуле

$$\rho_{т/взд}^t = \frac{(P_m - P) D_{ж}}{(P_4 - P) - (P_{м.в} - P_m)}$$

этот способ пригоден при работе с любой жидкостью, лишь бы ее плотность не менялась в серии определений.

Возрастание значений P_m и P , вызванное каплями жидкости в пикнометре, взаимно компенсируется при вычислении навески и определении массы воды в пикнометре с минералом, например $P_m - P = (P_m + x) - (P + x) = P_m + x - P - x$. Таким образом, расчеты проводят без учета оставшейся в пикнометре жидкости. Объем минерала устанавливают по разности масс воды в пикнометре без минерала и с минералом, что аналогично разности $[P_4 + (P_m - P)] - P_{м.в}$ в рассмотренных выше схемах.

Использование пикнометра с известными константами упрощает процедуру определения плотности минерала, но приводит к некоторому усложнению расчетов. Если имеется достаточное количество материала, можно проводить одновременные определения в нескольких пикнометрах. Это особенно удобно при измерении плотности горных пород, тяжелых жидкостей и т. п. Нередко при такой работе используют пикнометры без заранее найденных констант, вычисляя величину $\rho_{т/взд}^t$, а затем уже вводя необходимые поправки. Наиболее рационально измерения проводить в помещении с устойчивой температурой или термостатировать пикнометр перед взвешиванием [46, 57, 79]. Каждый пикнометр необходимо взвесить 4 раза и найти значения P , P_m , $P_{м.в}$ и P_t (удобнее в указанной последовательности). После получения $P_{м.в}$ и удаления навески пикнометр ополаскивают водой, заполняют водой же до постоянного уровня и выдерживают при постоянной температуре.

Теперь можно найти [46, 57] навеску минерала

$$m = P_m - P;$$

объем

$$V_m = \frac{(P_t - P) - (P_{м.в} - P_m)}{Q_t};$$

плотность

$$\rho_{т/взд}^t = \frac{(P_m - P) Q_t}{(P_t - P) - (P_{м.в} - P_m)}$$

или

$$\rho_{т/взд}^t = \frac{(P_m - P) Q_4}{(P_t - P) - (P_{м.в} - P_m)}.$$

Использование термостатов и нагревание в них пикнометров до температуры, на 2—3° С превышающей температуру в помещении,

позволяет устанавливать мениск в слабо нагретом (до точно установленной температуры) пикнометре, а затем взвешивать его, не ожидая (20—30 мин) остывания его до комнатной температуры.

Если два взвешивания пикнометра с водой проводились при разных температурах, то [79]

$$V_M = \frac{P_t - P}{Q_{t_1}} - \frac{P_{M.в} - P_M}{Q_{t_2}}.$$

Такая схема вычислений и приведение к стандартным условиям практически не проще, чем работа с калиброванным пикнометром.

Применение органических жидкостей

В настоящее время определение плотности пикнометрическим методом в органической жидкости применяют редко, преимущественно для минералов, растворимых в воде, или для тонкозернистых проб. В качестве рабочих жидкостей используют этиловый спирт, ксилол, керосин, четыреххлористый углерод, бромформ (в том числе и разбавленный) и др. [2, 10, 36]. У органических жидкостей коэффициент объемного расширения в несколько раз больше, чем у воды, поэтому для уменьшения погрешности измерений необходимо с очень высокой точностью знать температуру жидкости в пикнометре и тщательно его термостатировать. При коэффициенте объемного расширения бромформа $0,00095 \text{ 1/}^\circ\text{C}$ в пикнометре емкостью 1 см^3 масса жидкости при повышении температуры на $0,5^\circ \text{C}$ уменьшается на $0,0014 \text{ г}$. У этилового спирта и четыреххлористого углерода такое изменение еще больше, в то время как у воды изменение массы в объеме пикнометра при таких же колебаниях температуры соизмеримо с точностью взвешивания на аналитических весах.

Определение плотности в органической жидкости в основном проводят так же, как и при работе с водой. Сначала находят величины P , P_M , затем в пикнометр с минералом вводят жидкость и определяют $P_{M.ж}$.

Многие органические жидкости очень летучи, поэтому удалять воздух из пробы нагреванием невозможно. Если проба крупнозернистая, воздух удаляют тщательным перемешиванием навески стеклянной палочкой или пересыпанием зерен в наклоненном пикнометре. Из мелкозернистой пробы воздух извлекают отсасыванием в вакуум-эксикаторе, а при использовании пикнометров небольшого размера или микропикнометров Винчелла — вакуумированием с помощью специальных бюреток или наполнительных воронок, подключаемых к разрежающему насосу [10, 36, 50]. При работе с мелкозернистой пробой не следует применять тяжелые жидкости, так как зерна в них длительное время могут находиться во взвешенном состоянии и легко теряться при заполнении пикнометра жидкостью или при ее дегазации.

Во время вакуумирования пикнометра с мелкозернистой пробой следует опасаться выброса материала в момент вскипания жидкости,

который наступает при комнатной температуре после понижения давления в системе до величины давления пара этой жидкости (5 мм рт. ст. для ксилола и бромоформа, 17 — для воды, 44 — для этилового спирта). Легкоиспаряющиеся жидкости охлаждают пикнометр, поэтому требуется быстрое взвешивание или постоянное добавление жидкости в каплю над капилляром. Жидкость в капилляре при испарении охлаждается сильнее, чем в самом пикнометре, что приводит к искажению веса пикнометра с жидкостью. Чтобы капли жидкости не попадали на наружную поверхность пикнометра, вводить в него жидкость удобно с помощью медицинского шприца или тонкой пипетки.

При таких же условиях находят и величину $P_{ж}$ — вес пикнометра, наполненного до стандартного уровня применяемой жидкостью. Это взвешивание также требует очень строгого соблюдения температурного режима. Нахождение $P_{м. ж}$ и $P_{ж}$ лучше всего проводить при одной температуре, используя любого вида термостаты и выдерживая в них пикнометр не менее 30—40 мин. Величину $P_{ж}$ можно также вычислить, если известна плотность жидкости [10]: $P_{ж} = (P_4 - P) D_{ж} + P$. Этот путь дает бóльшую погрешность по сравнению с непосредственным взвешиванием, в первую очередь из-за неточного определения плотности жидкости $D_{ж}$.

Иногда жидкость дегазируют предварительно (кипячением), а затем ею заполняют пикнометр с пробой, удаляя пузырьки перемешиванием и не подвергая вакуумированию.

Плотность вычисляют почти так же, как и при работе с водой:

$$\rho_{т/взд}^t = \frac{m D_{ж}}{P_{ж} + m - P_{м. ж}};$$

$$\rho_{т/в}^t = \frac{m (D_{ж} - \lambda) Q_t}{[(P_{ж} + m) - P_{м. ж}] \pm \{D_{ж} (P_4 - P) [\beta (t - 4) - (Q_4 - Q_t)]\}} + \lambda.$$

Плотность жидкости можно найти разными способами, но если известна константа пикнометра $P_4 - P$ и взвешиванием найдена величина $P_{ж}$, то [10]

$$D_{ж}^t = \frac{(P_{ж} - P) Q_4}{P_4 - P}.$$

Расчет плотности минерала удобно вести в последовательности, указанной в табл. 15. Для примера с магнетитом значение $D_{ж}$ вычислено по последней формуле, а для примера с тенардитом взято из таблиц. Так как емкостная константа этого пикнометра заранее не определялась, для учета температурных поправок ее вычисляют по значениям $(P_{ж} - P)$ и $D_{ж}$:

$$P_t - P = \frac{P_{ж} - P}{D_{ж}}; \quad P_4 - P = \frac{P_t - P}{Q_4 + \beta (t - 4) Q_t}.$$

Расчет значений плотности при определении ее в пикнометре
с органической жидкостью

| Минерал № образца № пикнометра Используемая жидкость | | | Магнетит Л-1973 83 Бромформ | Тенардит 101 32 Бензол |
|---|---------------------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| № п. п. | Обозначения | Способ нахождения | Значения | |
| 1 | $P_{ж}$ | Взвешивание | 22,4384 | 23,0916 |
| 2 | $P_{м}$ | » | 14,5262 | 20,3208 |
| 3 | P | Константа | 8,3429 | 14,3895 |
| 4 | m | (2) — (3) | 6,1833 | 5,9313 |
| 5 | $P_{ж} - P$ | (1) — (3) | 14,0955 | 8,7021 |
| 6 | $P_4 - P$ | Константа | 4,8858 | |
| 7 | $t, ^\circ\text{C}$ | Расчет | | 9,9139 |
| 8 | $D_{ж}$ | Измерение (5)/(6) | 20 2,885 | 20 |
| 9 | $mD_{ж}$ | Из таблиц (4) · (8) | 17,8388 | 0,879 |
| 10 | $P_{ж} + m$ | (1) + (4) | 28,6217 | 5,2136 |
| 11 | $P_{м, ж}$ | Взвешивание | 25,1308 | 29,0229 |
| 12 | $P_{ж} + m - P_{м, ж}$ | (10) — (11) | 3,4909 | 27,0627 |
| 13 | $mD_{ж}/(P_{ж} + m - P_{м, ж})$ | (9)/(12) | 5,1101 | 1,9602 2,6597 |
| 14 | $\rho_{i/vзд}^t$ | Из 13 | 5,11 | 2,66 |
| 15 | $D_{ж} - \lambda$ | Из (8) | 2,8838 | 0,8778 |
| 16 | $m(D_{ж} - \lambda)$ | (4) · (15) | 17,8314 | 5,2065 |
| 17 | Q_t | Из таблиц | 0,9982 | 0,9982 |
| 18 | $m(D_{ж} - \lambda) Q_t$ | (16) · (17) | 17,7993 | 5,1971 |
| 19 | $[\beta(t-4) - (Q_4 - Q_t)]$ | Из таблиц | -0,00137 | -0,00137 |
| 20 | $(P_4 - P) []$ | (6) · (19) | -0,00669 | -0,01358 |
| 21 | $D_{ж}(P_4 - P) []$ | (8) · (20) | -0,01930 | -0,01194 |
| 22 | Знаменатель | (12) — (21) | 3,4716 | 1,9483 |
| 23 | $\rho_{i/vзд}^t$ | (18)/(22) | 5,1869 | 2,6675 |
| 24 | λ | Из таблиц | 0,0012 | 0,0012 |
| 25 | $\rho_{i/v}^t$ | (23) + (24) | 5,188 (1) | 2,668 (7) |

Повышение точности измерений

Многими исследователями показано, что абсолютная погрешность определения тем меньше, чем больше навеска, чем больше плотность жидкости и чем меньше плотность минерала [10]. А. Е. Ферман предложил следующие эмпирические формулы:

$$\text{абсолютная погрешность } \Delta\rho_{\text{абс}} = 0,0004 \frac{\rho^2}{m};$$

$$\text{относительная погрешность } \Delta\rho_{\text{отн}} = 0,0004 \frac{\rho}{m},$$

где ρ — плотность минерала; m — его навеска.

Следовательно, для значения плотности, например, магнетита (см. табл. 15),

$$\Delta\rho_{\text{абс}} = 0,0004 \frac{5,188^2}{6,183} = 0,0017 \text{ г/см}^3;$$

$$\Delta\rho_{\text{отн}} = 0,0004 \frac{5,188}{6,183} = 0,00033 \text{ (или } 0,033\%);$$

0,033% от 5,188 составляет 0,0017 г/см³, таким образом окончательный результат $\rho_{\frac{1}{4}v}^{20} = 5,188 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Погрешность измерения плотности в пикнометре можно найти и по формуле Вольфа:

$$\Delta\rho_m = \frac{\rho}{D_{\text{ж}}} \Delta D_{\text{ж}} + \frac{\rho}{m} \Delta m + \frac{\rho^2}{m D_{\text{ж}}} \Delta V,$$

где $\Delta D_{\text{ж}}$, Δm и ΔV — соответствующие погрешности измерений.

Для ориентировочной оценки общей погрешности по этой формуле можно воспользоваться данными табл. 9. Более правильно в каждом конкретном случае учитывать погрешности измерений на отдельных операциях и вычислять $\Delta\rho$ по экспериментальным данным. Можно также принимать во внимание разброс при повторении взвешиваний, особенно разброс значений P_v ($P_{\text{ж}}$) и $P_{m, v}$ ($P_{m, \text{ж}}$), так как на колебание результатов максимальное влияние оказывает масса пикнометра с жидкостью, зависящая от стабильности температуры и влияющая на погрешности $\Delta D_{\text{ж}}$ и ΔV . Погрешность взвешивания на аналитических весах $\Delta m = 0,0002 \text{ г}$, $\Delta V = 0,0006 \div 0,0012 \text{ см}^3$ и даже больше, если измерения проводят в тяжелой жидкости с колебаниями температуры более $0,5^\circ \text{ С}$; $\Delta D_{\text{ж}}$ принято считать равной $0,001 \text{ г/см}^3$.

Из-за более высокого коэффициента объемного расширения органических жидкостей по сравнению с водой использование тетрабромэтана или бромформа практически не повышает точность определения [2, 38]. Несколько меньше этот коэффициент у разбавленных жидкостей Туле и Клеричи, но все-таки он в 1,5 — 2 раза больше, чем у воды.

Наибольшая ошибка при измерении возникает в ходе определения плотности жидкости и объема минерала — величин, взаимосвязанных друг с другом и с температурой жидкости в пикнометре. Максимальное влияние на погрешность этих величин оказывает температура; точность взвешивания здесь не имеет доминирующего влияния. Применение микровесов (типа ВМ-20 и др.) повышает точность взвешивания, но успех связан с соблюдением очень многих условий, замедляющих работу, а результаты не всегда получаются надежными.

Чтобы уменьшить погрешность определения объема жидкости в пикнометре, предложено [44] контролировать совпадение уровня жидкости с меткой на капилляре при помощи специальной оптической системы. Такое усложнение методики измерений приемлемо при использовании микропикнометров и очень малых навесок, так как для обычного пикнометра при диаметре капилляра около 0,5 мм

ошибка в положении мениска на 0,5 мм приводит к изменению веса, соизмеримого с точностью аналитических весов (0,0001 г).

Главным условием повышения точности является стабильность температуры жидкости в пикнометре и точность ее определения. Это достигается, как правило, термостатированием пикнометра, наполненного жидкостью, в сосуде с водой или в термостате того или иного типа. Выравнивание объема жидкости в пикнометре, помещенном в ультратермостат с регулировкой до $\pm 0,1^\circ \text{C}$, позволяет находить плотность минерала с точностью до $0,0001 \text{ г/см}^3$. Наиболее удобно выдерживать пикнометр в термостате при температуре, на $2-3^\circ \text{C}$ выше комнатной; тогда небольшие колебания температуры, связанные с переносом пикнометра на весы, не повлияют на измерение объема жидкости в нем.

М. Я. Кац описал [36] дифференциальный пикнометрический метод, разработанный первоначально для анализа изотопного состава воды и дающий точность до $0,000001 \text{ г/см}^3$. Метод основан на нахождении разности веса и, следовательно, плотности исследуемой (ρ) и эталонной (ρ_3) жидкостей в объеме пикнометра по отношению к плотности эталонной жидкости: $(\rho - \rho_3)/\rho_3$.

В качестве эталонной жидкости применяют очищенную от органических веществ и трижды перегнанную воду, освобожденную от воздуха вакуумированием. На обе чашки весов помещают два близких по объему пикнометра, заполненных подготовленной для измерения водой. Использование второго пикнометра вместе с разновесами уменьшает влияние колебаний плотности воздуха. Пикнометр с исследуемой жидкостью термостатируют при той же температуре и взвешивают в аналогичных условиях. Разность весов пикнометра с эталонной и исследуемой жидкостями приводят к весу в вакууме. По отношению этой разности к весу эталонной жидкости в объеме пикнометра и находят искомую величину.

Для работы применяют нестандартные кварцевые пикнометры с толстостенным горлышком, в котором имеется узкое капиллярное отверстие. Внешняя часть горлышка притирается к наполнительной воронке, только при ее помощи с применением вакуумирования пикнометр может быть наполнен жидкостью или освобожден от нее. В пикнометр может быть введена проба минерала, размер зерен которой меньше диаметра капилляра. Пикнометр с минералом взвешивают, заполняют водой и снова взвешивают, размещая на другой чашке аналогичный пикнометр. Приrost веса пикнометра с водой и минералом по сравнению с весом пикнометра только с водой ($\Delta P = P_{\text{м. в}} - P_{\text{в}}$) приводят к результату взвешивания в вакууме:

$$\Delta P_{\text{ист}} = \Delta P_{\text{взв}} - \frac{\lambda P_{\text{взв}}}{d_{\Gamma}},$$

где d_{Γ} — плотность разновесов.

Тогда плотность минерала

$$\rho_{\text{т/в}}^{\text{т}} = \frac{m_{\text{ист}} Q_{\text{т}}}{m_{\text{ист}} - \Delta P_{\text{ист}}}.$$

Одно определение при соблюдении всех условий занимает 6—7 ч, что наряду с другими ограничениями делает этот способ приемлемым лишь в исключительных случаях.

ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ

В рассматриваемой группе методов массу пробы, как и в большинстве других методов, определяют взвешиванием, а объем — линейными измерениями, если проба имеет правильную геометрическую форму; по изменению давления в замкнутой системе, вызванному помещением в эту систему пробы; по объему жидкости, вытесненной пробой. Такие методы не дают обычно высокой точности по сравнению с весовыми, но отличаются простотой и большой скоростью определения. Точность измерения объема вытесненной жидкости не связана с точностью определения ее температуры (при отсутствии резких колебаний). Вообще точность объемных методов возрастает с увеличением навески и не зависит от плотности применяемой жидкости, поэтому объемные методы особенно удобны при определении плотности и объемной массы горных пород и руд.

Для пористых и тонкозернистых проб минералов в ряде случаев незаменимыми оказываются газовые или жидкостные объеммеры разных конструкций [10, 80]. Упрощенные объеммеры удобны для работы в полевых условиях, когда плотность минералов нужна только для их диагностики [10, 46, 49]. Особое значение получил достаточно широко распространенный метод микробюреток, позволяющий измерить плотность при весьма небольших количествах материала [16, 45, 55, 68, 78].

Измерение объема пробы в объеммерах

Наиболее простыми объеммерами могут служить измерительные цилиндры, бюретки, мензурки или любые другие сосуды, объем жидкости в которых легко измерить. Взвешенную на весах пробу погружают в жидкость и замеряют изменение ее объема, равное объему минерала. Плотность минерала вычисляют по простейшей формуле — по отношению массы пробы к ее объему. Если мерный сосуд не отградуирован в единицах объема, но имеет какую-либо линейную шкалу, то

$$\rho = \frac{m}{C(n_2 - n_1)},$$

где $n_2 - n_1$ — разность отсчетов; C — цена деления шкалы (в кубических сантиметрах, если масса дана в граммах, и в кубических миллиметрах, если масса определена взвешиванием с помощью миллиграммовых разновесов).

В жидкостных объеммерах применяют ртуть, воду, этиловый спирт, ксилол. Первые две жидкости, особенно ртуть, плохо

смачивают пробу, и для пористых материалов ртутные объеммеры дают кажущийся объем пробы (вместе с объемом пор) и в конечном итоге — объемную массу, а не плотность. Легкие органические жидкости с небольшим поверхностным натяжением лучше смачивают минералы и позволяют находить объем пробы с учетом открытой пористости.

Известно большое количество разных типов жидкостных объеммеров, по тем или иным причинам не получивших широкого распространения в практике минералогических исследований [10]. Наиболее проста бюретка Драверта, удобная для определения плотности минералов при их диагностике, когда не требуется высокой точности результатов. Бюретка Драверта представляет собой стеклянную трубку диаметром 5—10 мм, запынную внизу или имеющую кран для выпуска жидкости. Бюретка может быть заранее откалибрована с ценой деления 0,05—0,01 см³ или снабжена линейной шкалой (рис. 7).



Рис. 7. Бюретка для определения объема минеральной пробы (уменьшено).

Взвешенные с точностью до 0,01 г зерна минерала опускают в бюретку, до определенного уровня наполненную жидкостью. Следя за погружением зерен в жидкость, аккуратно потряхивают бюретку, чтобы легче удалялись пузырьки воздуха. Во избежание сильного разбрызгивания жидкости в широкой бюретке в момент опускания зерен ее следует немного наклонить. Бюретку заполняют обычно этиловым спиртом, ацетоном, ксилолом, водой. При указанных выше цене деления и точности взвешивания погрешность определения плотности минерала для навесок 1 г составляет 0,05—0,2 г/см³, возрастая с увеличением плотности и уменьшаясь при больших навесках.

Э. М. Бонштедт-Куплетская [10] описывает также объеммер (объемметр) Келея, предназначенный для определения плотности малых навесок и аналогичный применяемым сейчас микробюреткам. Жидкостью в объеммере Келея служил этиловый эфир, что требовало быстрого замера разности двух уровней. При навесках 0,04—0,08 г точность измерений достигала 0,02—0,05 г/см³.

В объеммерах-бюретках объем минерала определяется объемом цилиндра жидкости выше первоначального положения мениска, т. е. приростом объема жидкости после погружения пробы. В других конструкциях объем минерала устанавливается по объему (можно и по весу) вытесненной из сосуда жидкости. Одна из таких установок [80] предназначена для определения плотности порошкообразных проб. В цилиндрический стеклянный сосуд емкостью 200—300 см³, заполненный до предела ксилолом, погружают на подвесе небольшую стеклянную пробирку. Вытесненная жидкость по специально впаянной трубке сливается в измерительную бюретку, количество жидкости соответствует объему пробирки. Сосуд снова заполняют жидкостью до постоянного уровня и погружают пробирку вместе с пробой.

Пробу, размещенную в пробирке, взвешивают, в пробирку зачерпывают из сосуда немного жидкости, смачивающей пробу. Из мелкозернистой пробы при смачивании пузырьки воздуха удаляются аккуратным перемешиванием, мелким зернам дают время осесть на дно пробирки. Затем пробирку полностью погружают в стакан с жидкостью и слившуюся через трубку жидкость снова замеряют в бюретке. Разность двух замеров соответствует объему пробы. Повторяемость результатов хорошая [80], разница $0,01 \text{ г/см}^3$ и меньше, но по сравнению с другими методами этот способ дает систематическую погрешность в сторону завышения плотности.

Микрообъеммер в виде U-образной капиллярной трубки, соединенной с эластичным баллончиком, заполненным спиртом [62], применяют для небольших проб. Левая часть изогнутой трубки служит микробюреткой, а правая — измерительным капилляром. Измерение объема пробы основано на сохранении общей емкости микробюретки.

Газовые объеммеры разного типа [10, 43, 58] служат, как правило, для измерения объема пористых тел или веществ, растворимых в жидкостях. Принцип их действия основан на изменении давления в герметизированном сосуде постоянного объема, куда помещают пробу. В объеммере В. В. Лермантова [43], например, объем пробы определяют по разности объема воздуха в сосуде, пустом и с пробой. Эти объемы в свою очередь находят по разности уровней ртути в двух сообщающихся трубках. Газовые объеммеры (волюмометры) — это достаточно сложные установки, требующие сохранения герметичности сосуда с пробой и позволяющие определять объем пробы с относительной погрешностью не менее $0,5\%$. В связи с этим волюмометрический способ при минералогических исследованиях применяется очень редко.

Метод микробюреток

Метод микробюреток известен также под названием метода М. М. Василевского [16, 69]. Он предназначен для определения плотности минералов в микронавесках, достаточно прост и позволяет выполнять наблюдения в течение $10-12$ мин, используя лишь обычное оборудование минералогической лаборатории. Объем пробы измеряют в микробюретке — капиллярной трубке длиной $6-10$ см, запаянной с одного конца и воронкообразной с другого. Удобно иметь несколько микробюреток внутренним диаметром от $0,5$ до $2-3$ мм, пригодных для разных навесок и зерен разного размера.

Плотность, как всегда, находят по отношению массы пробы к ее объему. Взвешенную микронавеску (несколько



Рис. 8. Микробюретки для определения плотности малых навесок минерала (в натуральную величину или несколько увеличено).

зерен общей массой от 5 до 50 мг) осторожно всыпают в микробюретку, заполненную до известного уровня прокипяченным и остуженным до комнатной температуры этиловым спиртом. Объем пробы соответствует приросту столба жидкости в трубке (рис. 8):

$$V = \pi R^2 h = \frac{\pi d^2 h}{4},$$

где d — внутренний диаметр капилляра; h — высота подъема мениска в капиллярной трубке после погружения минерала в жидкость.

Положение мениска находят под микроскопом при увеличении в 10—20 раз, изменение уровня определяют с помощью окуляр-микрометров АМ-9-2, МОВ-1 или катетометра КМ-8 [45, 55, 78]. Путем окуляр-микрометра берут отсчет положения мениска в микробюретке до погружения минерала (n_1), а затем — после введения пробы (n_2). Тогда

$$V = \frac{\pi d^2 (n_2 - n_1) C}{4},$$

где C — цена деления окуляр-микрометра (величины d и C — в миллиметрах при массе пробы в миллиграммах; в сантиметрах при массе пробы в долях грамма [45, 68]).

Отсюда плотность минерала

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4m}{\pi d^2 (n_2 - n_1) C} = K \frac{m}{n_2 - n_1},$$

$K = 4/(\pi d^2 C)$ — константа данной трубки при работе с постоянными объективом и окуляром (диаметр микробюретки и цена деления окуляр-микрометра при указанных условиях также постоянны).

Чаще всего при работе с микробюретками используют биологический микроскоп М-10 с объективом, дающим минимальное увеличение, что позволяет увидеть отрезок микробюретки длиной 5—7 мм. Пригодны и другие оптические устройства, которые при относительно небольших увеличениях дают возможность замерять положение мениска. Тубус микроскопа устанавливают горизонтально, а на столике (обычно на препаратодателе СТ-12) закрепляют микробюретку в вертикальном положении.

Перед началом замеров микробюретку ставят таким образом, чтобы мениск находился в верхней части поля зрения (так как изображение перевернутое). Фокусируя микроскоп на середину нижнего края мениска, берут отсчет его положения с помощью окуляр-микрометра, либо, перемещая бюретку препаратодателем, ставят край мениска на начало отсчетной шкалы. После погружения зерен минерала берут второй отсчет положения мениска, уже не перемещая и даже не трогая микробюретку.

При всыпании пробы приходится слегка надавливать на микробюретку или размещать на ней дополнительный груз в виде капиллярной воронки. Иногда препаратодателец смещается, и второй отсчет получается ошибочным. Во избежание этого рекомендуется

[45] микробюретку надежно закрепить в патроне, а перемещать по вертикали на специальном устройстве зрительную систему. К смещению микробюретки иногда приводит и легкое постукивание по ней для ускорения погружения зерен и удаления пузырьков воздуха. Для удобства наблюдения мениска микробюретку освещают проходящим светом с помощью осветителя или (что лучше) направляют на нее свет от удаленного источника с помощью зеркала микроскопа.

Для повышения точности и быстроты измерений важное значение имеет подбор капиллярной трубки для микробюретки. Используют стеклянные трубки соответствующего диаметра, имеющие разную толщину стенок. Микробюретки могут быть сделаны, в частности, из капиллярных трубок термометров, медицинских пипеток разного назначения и т. д. При подготовке микробюретки сначала желательнее проверить однородность поперечного сечения капилляра на намеченном отрезке трубки. Для этого в трубку загоняют небольшую кашлю ртути и прослеживают, не изменяет ли она свою длину на разных участках (при постоянной температуре). Выверенный таким способом рабочий участок трубки вырезают для приготовления микробюретки или выделяют его рисками.

Следующая операция заключается в измерении внутреннего диаметра капилляра на выбранном участке. Непосредственное линейное измерение диаметра, даже при больших увеличениях, не дает, как правило, хороших результатов из-за отклонений от правильного кругового сечения, колебаний диаметра на торцах трубки и в средней части рабочего интервала, а также из-за высоких требований к точности измерений. Обычно внутренний диаметр микробюретки находят, калибруя ее при помощи минералов с известным и постоянным значением плотности. Для этого в трубку, заполненную прокипяченным спиртом, опускают прозрачный кварц, оптический флюорит, кальцит, иногда ртуть или платиновую проволочку [45, 55, 68, 78]. Из общей формулы вычисления плотности следует:

$$d = \sqrt{\frac{4m_3}{\rho_3 \pi (n_2 - n_1)_3 C}}$$

где m_3 — навеска эталона; ρ_3 — его плотность; $(n_2 - n_1)_3$ — изменение уровня жидкости (в делениях окуляр-микрометра) при погружении навески эталона.

При выбранном для работы с данной микробюреткой увеличении микроскопа определяют цену деления окуляр-микрометра. Для этого на столик микроскопа вместо микробюретки помещают объект-микрометр. Цену деления окуляр-микрометра находят по отношению длины определенного участка линейки объект-микрометра к числу делений окуляр-микрометра при перемещении перекрестия последнего на расстояние, совпадающее с длиной намеченного участка линейки. При окуляре $\times 15$ и объективе $\times 3,7$ цена деления окуляр-микрометра близка к 0,01 мм и уменьшается при возрастании кратности объектива.

Используя найденные параметры измерительной системы, вычисляют константу трубки [16, 55]

$$K = \frac{4}{\pi d^2 C},$$

плотность минерала измеряют уже только по его навеске и изменению положения мениска:

$$\rho = K \frac{m_M}{(n_2 - n_1)_M}.$$

Например, $C = 0,01012$ мм, $d = 0,8348$ мм, тогда

$$K = \frac{4}{3,1416 (0,8348)^2 \cdot 0,01012} = \frac{4}{0,022154} = 180,55 \text{ мм}^{-3};$$

при навеске рутила 0,0098 г изменение уровня жидкости в микробюретке составило 418 малых делений, отсюда находим

$$\rho = 180,55 \frac{9,8}{418} = 180,55 \cdot 0,02344 = 4,23 \approx 4,2 \text{ мг/мм}^2 \text{ (или } 4,2 \text{ г/см}^2\text{)}.$$

Погрешность измерения зависит от навески минерала и его объема (т. е. от плотности) и составляет при навесках около 0,0010 г примерно 10%, уменьшаясь с увеличением массы пробы до 2,0—0,5% [10, 30, 85]. Для устранения грубых ошибок определение следует повторить 3—4 раза, учитывая лишь результаты, отличающиеся друг от друга не более чем на 0,1 г/см³. При хорошо откалиброванной трубке и тщательности всех измерений можно получить точность до 0,01 г/см³. В качестве конечного результата такой же точности используют среднее из 8—12 определений, не имеющих большого разброса.

Константу микробюретки можно находить и по иной схеме [45]:

$$K = \frac{\pi d^2 C}{4};$$

тогда

$$\rho = \frac{m_M}{K (n_2 - n_1)_M}.$$

Предложена также формула

$$K = \frac{m_{\text{э}}}{\rho_{\text{э}} (n_2 - n_1)_{\text{э}}},$$

что позволяет отказаться от расчета диаметра капилляра и цены деления окуляр-микрометра при подборе примерно одинаковых объемов навесок минерала и эталона для калибровки.

Аналогичный способ применяется на кафедре минералогии ЛГУ с 1964 г. Так как трубка калибруется по минералу с известной плотностью, в расчетную формулу

$$\rho = \frac{4m_M}{\pi d^2 (n_2 - n_1) C}$$

может быть введено значение d^2 , найденное по эталону:

$$d^2 = \frac{4m_{\text{э}}}{\pi \rho_{\text{э}} (n_2 - n_1)_{\text{э}} C}.$$

Тогда

$$\rho_{\text{м}} = \frac{m_{\text{м}} (n_2 - n_1)_{\text{э}} \rho_{\text{э}}}{m_{\text{э}} (n_2 - n_1)_{\text{м}}},$$

т. е. плотность минерала находят сравнением с плотностью эталона.

Сначала в микробюретку опускают навеску минерала и измеряют приращение объема жидкости, затем — навеску эталона и находят $(n_2 - n_1)_{\text{э}}$. Можно использовать еще одну навеску минерала, помещая ее в бюретку после эталона, а плотность рассчитывать по той же навеске эталона. Увеличивать число проб минерала, сравниваемых с одной навеской эталона, нецелесообразно, если не проверена однородность внутреннего сечения трубки во всем диапазоне приращения объема жидкости. В качестве эталонов применяют кварц, однородный по окраске флюорит, оптические стекла и другие вещества. Ошибки меньше, если эталон и минерал близки по плотности.

Преимущество описанного способа заключается в том, что можно использовать любую некалиброванную микробюретку. Выбор капилляра определяется только количеством исследуемого минерала и крупностью его зерен. Недостатки этого способа — необходимость периодических повторных операций с эталоном (что равноценно нахождению константы для рабочего интервала микробюретки) и смешивание навесок эталона и минерала. Точность измерения такая же, как и при работе с калиброванной микробюреткой. Можно сначала работать указанным способом, а затем вычислить константу микробюретки для отдельных интервалов ее длины, используя накопленные для эталона данные.

Точность измерений можно повысить до 0,005—0,003 г/см³, применяя более крупные навески и трубки с бóльшим диаметром [10, 24, 30]. Другой путь заключается в использовании микровесов или торсионных весов с точностью взвешивания до 0,00001 г [45, 79]. От некоторых ошибок можно избавиться, определяя плотность в разных трубках, предварительно откалиброванных, или применяя разные эталоны. На разброс значений и появление грубых ошибок влияет потеря части зерен после взвешивания, но до погружения в жидкость, а также захват падающими зернами пузырьков воздуха и погрешности в отсчете положения мениска. Потеря части навески приводит к завышению результатов, а попадание пузырьков воздуха — к кажущемуся увеличению объема пробы при той же массе, т. е. к занижению плотности.

Навеску удобнее взвешивать в кюветке-лодочке из фольги, пересыпая зерна в капилляр через специальную воронку или воронкообразную верхнюю часть микробюретки. Заполнять микробюретку прокипяченным спиртом надо заблаговременно, чтобы внутренние стенки трубки успели высохнуть, иначе часть мелких зерен может

прилипнуть к влажной поверхности. При заполнении микробюретки спиртом (или другой хорошо смачивающей жидкостью) воздушные пробки удаляют встряхиванием трубки или выведением пузырьков наверх с помощью тонкой проволоочки. При погружении зерен пользоваться проволоочкой уже нельзя: любое прикосновение ее к жидкости нарушит фиксированное положение мениска. Размеры зерен не должны превышать половины диаметра трубки, так как проталкивание застрявших зерен может сместить микробюретку на столике микроскопа. В то же время очень мелкозернистая и большая по объему проба увеличивает вероятность потерь и захвата воздушных пузырьков.

Одной из распространенных причин ошибок являются незамеченные изменения положения мениска. Они могут быть связаны со смещением бюретки в момент всыпания пробы, стеканием жидкости с верхней части трубки, если последняя не была заполнена предварительно. Нередко изменение объема жидкости в трубке обусловлено колебаниями температуры, нагревом микробюретки от осветителя или погружением относительно нагретых зерен. Существует устройство, позволяющее термостатировать микробюретку [45]. Опускать навеску следует при стабильном положении мениска, уровень жидкости надо замерять непосредственно перед погружением пробы и сразу же после него, не допуская разрыва во времени, что обычно сопровождается колебаниями температуры и испарением жидкости. Изменение положения мениска на 1—2 деления окуляр-микрометра в минуту обусловлено испарением спирта в капилляре.

На начальной стадии освоения метода разброс значений обычно достигает $\pm 0,1$ г/см³ при заметном количестве грубых ошибок. С накоплением опыта повторяемость результатов растет, а расхождения редко превышают 0,05—0,02 г/см³. Приводимые в литературе [55] результаты определения плотности показывают, что метод микробюреток чаще дает результаты, завышенные на 0,01—0,02 г/см³ по сравнению с гидростатическим взвешиванием.

Поправки на взвешивание в воздухе при определении плотности в микробюретках не вводят, так как они на 1—2 порядка ниже точности измерений. Другими поправками для приведения к стандартным условиям также пренебрегают, потому что коэффициент объемного расширения исследуемых минералов и минералов-эталонных меньше, чем у жидкостей, в 1000 раз и больше. Поэтому, учитывая точность определения плотности минералов в микробюретках, найденные значения можно принимать за плотность $\rho_{4/0}$.

Определение объемной массы и пористости пород

Методы определения плотности позволяют найти объем вещества горной породы или минерального агрегата без учета его текстурных особенностей, т. е. объем лишь самой минеральной массы. При изучении пористых пород бывает необходимо узнать и объемную массу — массу единицы объема горной породы вместе с характерными

для этого объема порами. По методике процессы определения объемной массы и плотности аналогичны [46, 57].

Объемная масса может быть определена для пористой породы с естественной влажностью или при насыщенности ее, например, нефтью. В этом случае масса единицы объема высушенной породы — это кажущаяся объемная масса [46]. Объемная масса всегда меньше плотности, так как в первом случае возрастает объем при учете пор и практически сохраняется общая масса. Плотность ρ и объемная масса $M_{об}$ взаимосвязаны:

$$\rho = \frac{M_{об}}{1 - K_{п}},$$

где $K_{п}$ — пористость образца (в долях единицы объема или процентах).

Объемную массу ищут в первую очередь для оценки пористости исследуемого материала

$$K_{п} = \frac{\rho - M_{об}}{\rho}.$$

Различают открытую пористость, закрытую (или изолированную) и общую. Надежнее всего определяется открытая пористость.

Объем породы с ненарушенной текстурой можно найти разными способами. Например, для монолитов породы той или иной правильной формы объем узнают линейными измерениями [57]. Более распространен метод гидростатического взвешивания насыщенного водой или парафинированного образца. Последовательность работы при гидростатическом взвешивании парафинированного образца следующая [46, 57]. Образец взвешивают на лабораторных весах (обычно с точностью до 0,01 г), обвязывают ниткой или проволочкой и погружают в расплавленный при 70° С парафин. После застывания парафина образец снова взвешивают, сначала в воздухе, а затем — в воде.

Объем парафина

$$V_{пар} = \frac{P_{пар. обр} - P_{обр}}{\rho_{пар}},$$

где $P_{пар. обр}$ — вес парафинированного образца; $P_{обр}$ — вес исходного образца в воздухе; $\rho_{пар}$ — плотность парафина (0,87—0,91 г/см³).

Объем парафинированного образца

$$V_{пар. обр} = \frac{P_{пар. обр} - P_{гидр}}{Q_t}$$

где $P_{гидр}$ — вес в воде образца, покрытого парафином.

При повышенной точности измерений из величины $P_{гидр}$ следует вычесть вес подвесной системы в воде. Объем и вес проволоки или подвесной нити можно учесть, взвесив их отдельно от образца в воздухе и в воде.

Объем образца

$$V_{\text{обр}} = V_{\text{пар. обр}} - V_{\text{пар.}}$$

Формула для расчета объемной массы при подстановке всех экспериментальных значений и использовании величины веса образца как эквивалента массы приобретает следующий вид:

$$M_{\text{об}} = \frac{\frac{P_{\text{обр}}}{P_{\text{пар. обр}} - P_{\text{гидр}}} - \frac{P_{\text{пар. обр}} - P_{\text{обр}}}{\rho_{\text{пар}}}}{Q_t} = \frac{P_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}}$$

При определении объемной массы образца с крупными порами парафин может их частично заполнить. В таких случаях образец предварительно обертывают бумагой, а затем парафинируют, либо сразу обертывают образец тонким слоем парафина, подготовленного на поверхности воды в плоском сосуде типа кристаллизатора [64]. Возникающие под пленкой парафина воздушные пузыри необходимо проколоть и сгладить. Сохранение общего веса в воздухе после гидростатического взвешивания свидетельствует о том, что под парафиновую оболочку вода не проникла.

Открытую пористость можно определить и методом насыщения образца жидкостью [57]. Образец массой не менее 100 г высушивают при 100—105° С и взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем погружают его в воду или керосин (вода растворяет некоторые минералы и хуже проникает в тонкие поры). Для лучшего проникновения жидкости в поры образец, погруженный в жидкость, выдерживают в вакууме не менее 30 мин. Рекомендуется также [46] образец заливать жидкостью после частичного вакуумирования, которое следует продолжать до прекращения выделения пузырьков. При использовании воды можно нагревать образец вместе с жидкостью для удаления воздуха из пор.

После этих процедур образец взвешивают в той же жидкости на гидростатических весах, просушивают с поверхности фильтровальной бумагой и взвешивают в воздухе. Открытая пористость [57]

$$K_{\text{п}} = \frac{P_{\text{ж}} - P}{P_{\text{ж}} - P_{\text{гидр}}},$$

где P — вес сухого образца в воздухе; $P_{\text{ж}}$ — вес в воздухе образца, насыщенного жидкостью; $P_{\text{гидр}}$ — вес образца в жидкости.

Иногда приводят коэффициент пористости, представляющий собой отношение пористости к объему минерального скелета породы:

$$e = \frac{K_{\text{п}}}{1 - K_{\text{п}}}.$$

Поправки на условия определения обычно не вводят, так как точность измерений меньше поправок и между повторными определениями допускается расхождение 1%. В первом приближении пористость насыщенных водой пород можно определять и по изменению их удельного сопротивления [47].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЯХ

В зависимости от соотношения плотностей минерала и жидкости, в которую погружено зерно, оно займет одно из трех возможных положений: всплывет, опустится на дно или останется в жидкости в равновесном состоянии. В первых двух случаях можно оценить плотность минерального зерна лишь приблизительно [9, 10, 15, 65, 66, 76]. Уравновешивание зерна, наблюдающееся при равенстве его веса и аэростатической (точнее, гидростатической) силы, позволяет определить его плотность с той же точностью, с какой известна плотность жидкости. Способы уравновешивания дают возможность получать плотность отдельных зерен с достаточно высокой точностью и в ходе соответствующей статистической обработки находить среднее значение плотности для всей пробы в целом.

Описываемый способ пригоден в основном для минералов с плотностью до $4,2 \text{ г/см}^3$, хотя применение поплавков допускает измерение зерен и с более высокой плотностью. В данном разделе приведены как механические, так и иммерсионные методы. Особо рассматривается метод термоградиентной трубки из-за его специфики и важности для минералогических исследований.

Оценка плотности минералов по их перемещению в жидкостях

Одним из наиболее простых способов приближенной оценки плотности зерен является их поочередное погружение в серию жидкостей с разной плотностью. Если в одной жидкости зерно медленно погружается, а в другой — всплывает, то его плотность находится в интервале между плотностями этих двух жидкостей.

Погружаемые в жидкость зерна не должны иметь твердых или газово-жидких включений, трещинок и прилипающих к зернам пузырьков воздуха. Для повышения надежности результатов измерения все зерна следует просматривать под биноклем или микроскопом. Даже при таком контроле зерна из одной пробы все же различаются по своей плотности: в одной и той же жидкости одни зерна могут медленно всплывать, а другие — тонуть. Это свидетельствует не только о неоднородности пробы, но и о близости ее средней плотности к плотности данной жидкости.

Для определения плотности используют зерна диаметром от 0,5 до 2—3 мм, хорошо заметные при их движении в жидкости. Более крупные зерна чаще имеют трещинки, заполненные воздухом, а очень мелкие медленно перемещаются в жидкости, подчиняясь ее турбулентному движению. После опыта зерна извлекают из жидкости пинцетом или стеклянной ложечкой и отмывают от жидкости. Они могут быть использованы для других исследований.

Наборы тяжелых жидкостей размещают в пробирках емкостью 5—10 мм или во флакончиках из-под оптических иммерсионных

жидкостей. Удобны специальные наборы тяжелых жидкостей типа НТЖ-2 [32] или подготовляемые самостоятельно нестандартные наборы [9, 49, 66]. Последние могут иметь неравномерные интервалы значений плотности в зависимости от потребностей: интервалы более дробные для тех величин, которые характерны для исследуемых групп минералов.

Интервалы между соседними жидкостями могут быть: 0,2—0,1 — для диагностических измерений, 0,01—0,005 г/см³ — для более точных измерений при изучении отдельных минеральных групп. При составлении наборов следует учитывать, что колебания температуры 1—2° С изменяют плотность жидкости на 0,002—0,005 г/см³, а испарение обычно более летучего растворителя приводит в течение 10—30 суток к повышению плотности на 0,003—0,008 г/см³ [36]. Следовательно, путем сравнения плотностей зерна и жидкости таким механическим способом невозможно достичь высокой точности без регулярной проверки плотности жидкостей. Способы уравнивания зерна в жидкости могут дать более высокую точность.

Определение плотности минералов в микрообъемах жидкости

Оптические иммерсионные жидкости с показателями преломления более 1,680—1,700 готовятся на основе иодистого метилена, поэтому такие жидкости имеют повышенную плотность. Погружение или всплытие зерен в них позволяет оценивать плотность минерала [65, 66]. Свободно перемещающееся в оптическом иммерсионном препарате зерно при наклоненном столике микроскопа опускается вниз (при перевернутом изображении — перемещается вверх), если его плотность больше 2,7—3,0 г/см³; более легкие зерна всплывают.

В. П. Петров [66] предложил помещать зерна в специальную камеру покровного стекла, чтобы они свободнее перемещались при повороте столика микроскопа, или использовать бактериологические стекла с лункой. Вращение препарата на столике вызывает вихревые движения жидкости, поэтому направление перемещения удобнее наблюдать не на самых мелких зернах, результаты следует проверять неоднократно. Надо также учитывать, что при наклоненном столике микроскопа свободное перемещение зерен осуществляется вдоль проекции на вертикаль, а скорость перемещения возрастает с увеличением размеров зерен.

Отклонение от этих условий может привести к ошибочным выводам при наблюдении за зернами, передвигающимися в потоке жидкости. При близких плотностях зерен и жидкости движение их становится замедленным, если же плотности различаются на 0,01—0,02 г/см³, скорость перемещения зерна диаметром 0,01—0,05 мм, равная 0,01—0,005 мм/сек, еще позволяет надежно устанавливать соотношение плотностей [66]. Повышать точность измерений плотности этим способом не всегда рационально. Удобным оказался описанный способ, в частности, при диагностике карбонатов анкерито-

вого и магнезито-сидеритового рядов, имеющих при одинаковых показателях преломления разную плотность [15].

Название «иммерсионный метод» определения плотности в данном случае не представляется достаточно правомочным, так как он не заключается в подборе жидкости с идентичным свойством, как это имеет место при определении показателей преломления или магнитной восприимчивости минералов. В то же время такой способ связан с использованием оптических иммерсионных жидкостей, и альтернативы этому названию не предложено. Фактически здесь применяется механический способ сравнения плотностей, а иммерсионный метод предусматривает уравнивание зерна в жидкости.

Предложенный способ [65, 66] не получил должного распространения из-за того, что плотность жидкостей в стандартных наборах снижается быстрее, чем показатели преломления, к тому же мал диапазон изменений плотности. Перспективным представляется одновременное измерение и показателей преломления, и плотности минералов в наборах жидкостей с более постепенным изменением этих свойств. Такие жидкости можно приготовить из смесей бромформа, иодистого метилена с разбавителями или из водных растворов жидкости Клеричи и иодидов тяжелых металлов. Контролировать плотность жидкостей можно пикнометрическим способом или рефрактометрически при одновременной проверке показателей преломления предварительно изученных жидкостей.

Для сравнения плотностей зерна и жидкости рекомендован [76] капилляр радиусом 2—3 и глубиной 3—4 мм, расположенный на коротком плече изогнутой стеклянной трубки (рис. 9). В такой микрососуд помещают 1—2 капли жидкости с известной плотностью и под биноклем наблюдают за перемещением зерна. Сосуд можно перевернуть и вновь наблюдать движение зерна, контролируя полученные результаты. Жидкость вместе с зерном удаляют из капилляра встряхиванием. Одно определение занимает 1—5 мин при точности $0,03 \text{ г/см}^3$, которая зависит в первую очередь от разности плотностей двух соседних жидкостей.

Подготовка жидкостей

Для определения плотности минералов как механическими методами, так и уравниванием в жидкости используют концентрированные и разбавленные тяжелые жидкости, которые обычно применяют и при разделении минералов. Из большого количества сложных по составу и, как правило, токсичных жидкостей с плотностью более $2,7\text{—}2,8 \text{ г/см}^3$ в практике минералогических исследований достаточно часто используют лишь некоторые. В литературе

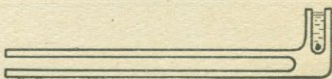


Рис. 9. Капилляр Тимофеева для сравнения плотностей минерала и жидкости.

имеется большое количество сведений об особенностях отдельных жидкостей, их разбавлении, регенерации и приготовлении в лабораторных условиях [5, 9, 10, 22, 36, 38, 49, 53, 66 и др.]. Все эти жидкости выпускаются промышленностью, особенности их известны, поэтому здесь приводятся лишь главные свойства (табл. 16, приложение III).

Таблица 16

Главные свойства тяжелых жидкостей

| Название | Состав | Максимальная плотность, г/см ³ | Разбавители |
|------------------|--|---|--|
| Бромформ | CBr_3 | 2,89 | Бензол, этиловый спирт, толуол, диметилформамид, псевдокумол |
| Тетрабромэтан | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ | 2,96 | Этиловый спирт, бромистый этилен, четыреххлористый углерод |
| Иодистый метилен | CH_2I_2 | 3,35 | Бензол, ксилол, толуол, диметилформамид |
| Жидкость Туле | $2\text{KI} \cdot \text{HgI}_2 \cdot \text{aq}$ | 3,49 | 2%-ный раствор KI |
| Жидкость Рорбаха | $\text{BaI}_2 \cdot \text{HgI}_2 \cdot \text{aq}$ | 3,58 | То же |
| Жидкость Клеричи | $\text{CH}_2(\text{COOTl}) \cdot \text{HCOOOTl} \cdot \text{aq}$ | 4,27 | Вода |

Стоимость тяжелых жидкостей от 5—6 (бромформ, тетрабромэтан) до 20—30 (Туле, Рорбаха, серий М, ПД) и 50—70 руб. (Клеричи, Клейна) за 1 кг. Так как плотность этих жидкостей относительно велика, указанные цифры характеризуют стоимость 300—200 см³.

Регенерация и разбавление жидкостей осуществляется выпариванием на водяной бане до требуемой или максимальной плотности (Туле, Рорбаха, Клейна, Клеричи), фракционной перегонкой (иодистый метилен, тетрабромэтан, бромформ) или эмульсированием с трехкратным количеством воды (бромформ). Отмывка минеральных зерен от остатков жидкости ведется соответствующими разбавителями; часто зерна очищают от органических жидкостей промывкой в спирте, а от водных растворов солей — кипячением в воде.

Для приготовления набора тяжелых жидкостей используют, как правило, смеси концентрированной жидкости и разбавителя, не анализируя их соотношений и лишь констатируя получившиеся величины плотности. Часто это вызвано наличием уже разбавленных ранее жидкостей и стремлением использовать их без регенерации. В подобных случаях контролировать плотность получаемых жидко-

стей можно способом гидростатического взвешивания специального грузила или использовать в качестве индикаторов зерна минералов с известной плотностью.

Для получения жидкости с заранее заданной плотностью вычисляют нужный объем растворителя V_p с известной плотностью D_p , который добавляется в определенное количество концентрированной жидкости [9, 49]:

$$V_p = V_k \frac{D_k - D_{ж}}{D_{ж} - D_p},$$

где $D_{ж}$ — заданная плотность жидкости; V_k — исходный объем концентрированной жидкости с плотностью D_k .

Например, для получения раствора плотностью $D_{ж} = 3,89$ г/см³ из 10 мл жидкости Клеричи ($D_k = 4,27$ г/см³) в нее надо добавить воды

$$V_p = 10 \frac{4,27 - 3,89}{3,89 - 1,00} = 1,32 \text{ мл.}$$

Если из 5 мл полученной жидкости необходимо приготовить смесь плотностью $D_{ж} = 3,79$ г/см³, то

$$V_p = 5 \frac{3,89 - 3,79}{3,79 - 1,00} = 0,18 \text{ мл.}$$

Следовательно, если в 5 мл жидкости добавить 3—4 капли разбавителя, ее плотность изменится на 0,1 г/см³. Одна капля легкого разбавителя (по объему около 0,05 мл) снижает плотность тяжелой жидкости объемом 5 мл на 0,02, объемом 10 мл — на 0,01 г/см³ при исходной плотности тяжелой жидкости около 3,0 г/см³.

Путем преобразований приведенной выше формулы объема находим

$$D_{ж} = \frac{D_k V_k + D_p V_p}{V_k + V_p},$$

что позволяет по объемам смешиваемых жидкостей рассчитывать плотность получаемой смеси (с учетом погрешностей объема и плотности исходных жидкостей).

Приведенные примеры показывают, что добавление одной лишней капли жидкости в относительно небольшой объем смеси изменяет плотность последней на величину, превышающую обычную точность определения плотности $D_{ж}$. Нагрев или охлаждение жидкости также влияет на ее плотность, что используют при определении плотности минералов уравниванием их зерен в тяжелых жидкостях.

Способ уравнивания в тяжелой жидкости

Приведение зерна в равновесное состояние в жидкости, т. е. уравнивание плотностей, достигается смешиванием жидкостей разной плотности или изменением температуры тяжелой жидкости. Последний способ особенно эффективен при определении плотности

минералов в термоградиентной трубке. Способ уравнивания в жидкости применяют для отдельных минеральных зерен. Он удобен, если есть возможность быстро проверить плотность жидкости в тех же температурных условиях. Надо отметить, что этот способ достаточно прост лишь для минералов, плотность которых меньше $4,0-4,1 \text{ г/см}^3$ [9, 10, 36, 42, 79].

Сам процесс уравнивания несложен и при некотором опыте занимает 5—15 мин. Отобранное для исследования зерно (не более 3—4 штук) погружают в жидкость с предположительно близкой плотностью. При всплывании зерна необходимо добавить разбавитель или жидкость меньшей плотности, проверив отсутствие пузырьков воздуха на зерне. Если зерно тонет, добавляют более концентрированную жидкость, тщательно перемешивая полученную смесь.

Для работы пригодны небольшие стаканчики объемом 10—30 мл, широкие пробирки, мензурки и т. д. Сосуд по размерам и форме должен быть удобен для перемешивания жидкости и для погружения в него грузила, с помощью которого находят плотность самой жидкости. Узкие пробирки затрудняют тщательное перемешивание жидкости, без чего зерно может псевдоуравновеситься на границе двух слоев с разной плотностью. В то же время сосуд должен быть по возможности наименьшим для экономии тяжелых жидкостей.

При добавлении жидкости с иной плотностью полезно учитывать ее потребное количество, принимая во внимание объем сосуда, разность плотностей смешиваемых жидкостей и различия в плотностях зерна и жидкости. Уравнивания легче добиться, используя для смешивания жидкости, лишь незначительно различающиеся по плотности. В этом случае 2—3 капли разбавителя изменяют плотность жидкости на величину, близкую к точности самого метода. Как было показано выше, применение чистых разбавителей с небольшой плотностью или очень концентрированных жидкостей в количестве 2—3 капель способно изменить плотность на $0,01-0,05 \text{ г/см}^3$.

Отклонение плотности зерна от плотности применяемой жидкости можно приближенно оценить по скорости перемещения минерала, которая зависит от разности плотностей, размера зерна и вязкости жидкости [25, 32, 36, 38]. Видоизменяя формулу Стокса, получаем [25]

$$t = \frac{9\eta S}{2r^2(\rho_m - D_{ж})g},$$

где t — время перемещения зерна на отрезке пути S ; η — вязкость жидкости; r — радиус зерна; ρ_m и $D_{ж}$ — плотности соответственно минерала и жидкости; g — ускорение свободного падения (при радиусе зерна менее 0,5 мм влиянием ускорения можно пренебречь).

При строго равновесном состоянии безразлично, как ориентировано зерно относительно центра тяжести, оно может разворачиваться любой стороной вдоль направления силы тяжести. В неравновесном же состоянии, при медленном перемещении, зерно занимает более определенное положение, обусловленное несовпадением геометриче-

ского центра и центра тяжести. Поэтому наблюдать за состоянием равновесия легче всего на зернах неправильной, угловатой, вообще анизометричной формы [10], если их ориентировка в жидкости не вызвана наличием включений иной плотности или пузырьков воздуха.

После уравнивания зерна определяют тем или иным способом плотность самой жидкости. При измерении плотности нескольких зерен каждое из них поочередно уравнивают (разбавлением жидкости, добавкой концентрированного раствора, нагреванием или охлаждением) и для каждого зерна устанавливают плотность жидкости. Так как точность определения $D_{ж}$ большинством быстрых методов (гидростатическое взвешивание, весы Вестфала, рефрактометрические измерения) не превышает $0,001 \text{ г/см}^3$, этой величиной и лимитируется точность измерения плотности зерен.

Способ определения плотности зерен интерполяцией к нулевой скорости их перемещения предложен М. Я. Кацем [32, 36]. Промытые этиловым спиртом или тяжелой жидкостью зерна опускают в длинную стеклянную трубку с тяжелой жидкостью. Трубку заполняют жидкостью, при комнатной температуре имеющей плотность несколько больше, чем у минерала; зерно всплывает. При медленном нагревании жидкости в термостате ее плотность понижается, и зерно начинает тонуть. Замеряют время и температуру нагрева в момент прохождения зерном верхней риски на трубке. Затем замеры делают в момент прохождения зерна мимо нижней риски, находящейся от первой на расстоянии $10\text{--}20 \text{ см}$.

Как правило, повышение температуры на $3\text{--}4^\circ \text{C}$ снижает плотность жидкости на $0,004\text{--}0,007 \text{ г/см}^3$; этого достаточно для погружения зерна. Затем трубку с жидкостью охлаждают и измеряют скорость прохождения интервала между рисками при подъеме зерна. Такую операцию повторяют несколько раз. Строят график, показывающий зависимость скорости перемещения от температуры жидкости, и находят ту температуру, при которой зерно должно было уравниваться. Зная термическое расширение жидкостей или используя графики зависимости $D_{ж}(t_{ж})$, находят плотность жидкости при предполагаемой температуре уравнивания зерна. Если температура $t_{ж}$ известна с точностью $\pm 0,5^\circ \text{C}$, погрешность в определении плотности зерна составляет $0,001 \text{ г/см}^3$ [36]. Каждое определение при трехкратном цикле замеров занимает около 1 ч.

Существенного повышения точности можно добиться, уравнивая минеральное зерно или стеклянный эталон-индикатор в пикнометре. Добиться равновесия в пикнометре путем разбавления жидкости трудно, поэтому сначала его приблизительно устанавливают в другом сосуде. Затем зерно вместе с жидкостью переносят в пикнометр любой конструкции и более точно уравнивают зерно, нагревая жидкость вместе с пикнометром в термостате. Снимая капли излишней жидкости, выравнивают ее уровень в пикнометре при температуре термостатирования, а затем пикнометр с жидкостью взвешивают. При работе с заранее калиброванным пикнометром необходимо только одно это взвешивание. По имеющимся данным

вычисляют плотность $D_{ж}$, равную плотности зерна, уравновешенного в этой жидкости (с точностью до 0,001—0,0005 г/см³):

$$\rho_{т/взд}^t = D_{ж}^t = \frac{P_{ж} - P}{P_4 - P},$$

где $P_{ж}$ — масса пикнометра с жидкостью и зерном при температуре уравновешивания; P — масса пустого пикнометра; $P_4 - P$ — емкостная константа пикнометра.

Введение соответствующих поправок (на температуру жидкости, взвешивание в воздухе, тепловое расширение стекла) позволяет найти стандартные значения плотности минерала. Предложены даже специальные пикнометры удлиненной формы, приспособленные для определения плотности зерен указанным способом [36].

Уравновешивание тяжелых минералов (способ поплавок)

Непосредственное уравновешивание минеральных зерен в тяжелых жидкостях ограничено верхним пределом 4,0—4,1 г/см³. Несколько повысить плотность жидкости Клеричи можно лишь при температуре до 50—70° С благодаря увеличению растворимости малоновокислого-муравьинокислого таллия [22]. Использование в этих же целях сплавов связано с еще большими трудностями. При определении плотности тяжелых минералов методом уравновешивания в жидкости обычно используют систему тяжелое зерно + легкий поплавок. Уравновешивается в жидкости вся система, для отдельных частей которой должны быть известны масса минерала P_m , масса поплавка $P_{п}$ и плотность материала поплавка $\rho_{п}$.

Так как объем системы равен объемам поплавка и зерна [9, 10], то

$$\frac{P_m}{\rho_m} + \frac{P_{п}}{\rho_{п}} = \frac{P_m + P_{п}}{\rho_c},$$

где ρ_m — плотность минерала; ρ_c — средняя плотность системы.

Из этого равенства находим

$$\rho_m = \frac{P_m \rho_c \rho_{п}}{\rho_{п} (P_m + P_{п}) - \rho_c P_{п}}.$$

Поплавки изготовляют из стекла, алюминия (ими нельзя пользоваться в жидкостях, содержащих ртуть), воска, парафина и других материалов с небольшой плотностью. По-видимому, перспективными могут оказаться поплавки из различных полимеров. Основными требованиями к материалу поплавка являются устойчивость в жидкостях, механическая прочность, небольшая плотность, максимально стабильная во всех частях материала [10].

По своей форме поплавки могут быть в виде подков, пинцетов, крючков с петлей, восьмерок, спиральных конусов, лодочек. Зерна помещают на такой поплавок сверху или зажимают между сходящимися концами тонкого, например стеклянного, прутика. При использовании воска форма поплавок может быть произвольной.

Кусочки воска приклеивают к зернам, мелкозернистую пробу можно аккуратно вминать в воск, как это рекомендуется при определении плотности порошковатых или тонковолокнистых масс гидростатическим взвешиванием [19, 20, 31]. Можно подготовить набор поплавков из одного материала, имеющих разную массу (объем). Тогда, подбирая соответствующий поплавок, можно проводить определения плотности минералов в большом интервале значений, ограничиваясь узким диапазоном плотностей жидкости. Можно даже работать с разными поплавками и в одной жидкости, изменяя ее плотность нагреванием или охлаждением.

Точность определения плотности зависит от погрешностей при взвешивании поплавка и минерала, от точности, с которой известны плотности поплавка и жидкости. Чем крупнее зерно минерала и чем меньше поплавок, тем выше может быть точность, достигающая иногда 0,003—0,005 г/см³ [9, 10]. Увеличение навески не может быть безграничным: средняя плотность системы не должна превышать плотность уравнивающей жидкости. При наличии достаточно большой пробы целесообразнее применять другие методы.

При определении плотности, превышающей 5—6 г/см³, приходится использовать более крупный поплавок, что снижает точность до 0,01 г/см³ при зернах массой 0,2—0,3 г. Для мелких зерен очень тяжелых минералов погрешность измерения еще больше.

При определении плотности, например, двух зерен поликсена, отобранных из шлиха, уравнивалась система из изогнутой восьмеркой алюминиевой проволоочки с закрепленными в ней зернами. Плотность проволоочки, найденная также уравниванием в разбавленном бромформе, 2,77 г/см³; плотность жидкости Клеричи, где достигнуто равновесие системы, 3,57 г/см³ (определена с помощью весов Вестфалия). Масса зерен поликсена 0,0215 г, общий вес поплавка с зернами 0,0818 г (вес рассматривается как эквивалент массы). Подставляя найденные величины в расчетную формулу, находим плотность минерала

$$\rho_m = \frac{0,0215 \cdot 3,57 \cdot 2,77}{2,77(0,0215 + 0,0603) - 3,57 \cdot 0,0603} = \frac{0,2126}{0,0113} = 18,8 \text{ г/см}^3.$$

При точности взвешивания зерен минерала и поплавка $\pm 0,0002$ г погрешность определения плотности в данных условиях составляет более 1 г/см³ (~6,4%), если пренебречь ошибками в определении плотности жидкости, в которой проводилось уравнивание. В общем случае по точности измерений и потребностям в исследуемом материале способ поплавков сопоставим с методом микробиуреток.

Расчет значений плотности при наличии примеси в пробе

Материал, подготовленный для химического и минералогического анализа, нередко содержит механические примеси других минералов, обычно в виде включений или сростаний, от которых по разным

причинам не удается избавиться. В подобных случаях тем или иным методом определяют среднюю плотность, зависящую от плотностей изучаемого минерала и примеси, а также от их количественных соотношений. Поправки, учитывающие влияние механических примесей, можно найти, рассматривая полученную экспериментально величину как среднюю плотность системы минерал + примесь (аналогично системе минерал + поплавок).

Затруднения в расчете поправок связаны с необходимостью оценить плотность примеси и определить ее массу. Погрешность поправок во многом зависит от точности, с которой найдены эти величины. Плотность вещества механической примеси можно определить непосредственно по справочным данным, минералов переменного состава — по оптическим свойствам и диаграммам состав — свойство.

Количество примеси устанавливают по данным химического анализа или, что проще, определяют ее объем путем подсчетов в шлифах, аншлифах, иммерсионных препаратах, а в зернистой фракции — точечным способом, широко распространенным при анализе шлихов [53]. Зная объемное содержание примеси, ее массу находят по формуле

$$P_{\text{п}} = \rho_{\text{п}} V_{\text{п}},$$

откуда

$$P_{\text{м}} = P_{\text{с}} - \rho_{\text{п}} V_{\text{п}},$$

где $P_{\text{м}}$ — навеска чистого минерала; $P_{\text{с}}$ — навеска пробы, являющейся механической смесью; $\rho_{\text{п}}$ — плотность примеси; $V_{\text{п}}$ — объем примеси.

Плотность чистого минерала

$$\rho_{\text{м}} = \frac{P_{\text{м}} \rho_{\text{с}} \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{п}} P_{\text{с}} - \rho_{\text{с}} P_{\text{п}}} = \frac{(P_{\text{с}} - \rho_{\text{п}} V_{\text{п}}) \rho_{\text{с}} \rho_{\text{п}}}{P_{\text{с}} \rho_{\text{п}} - \rho_{\text{с}} \rho_{\text{п}} V_{\text{п}}} = \frac{(P_{\text{с}} - \rho_{\text{п}} V_{\text{п}}) \rho_{\text{с}}}{P_{\text{с}} - \rho_{\text{с}} V_{\text{п}}},$$

где $\rho_{\text{с}}$ — определенная в ходе опыта средняя плотность смеси.

Часто точность определения объема примеси невысока и при очень малом ее количестве поправка на примесь соизмерима с точностью определения плотности минерала.

Для пробы магнетита при навеске 5,0100 г, содержащей по объему 4% оливина, пикнометрически определена плотность, равная 5,054 г/см³. Оливин, судя по оптическим свойствам, имеет плотность 3,49 г/см³ [77]; объем оливина

$$V_{\text{п}} = 0,04 \frac{5,010}{5,045} = 0,03972 \approx 0,04 \text{ см}^3.$$

Отсюда следует, что чистый магнетит должен иметь плотность

$$\rho_{\text{м}} = \frac{(5,0100 - 3,49 \cdot 0,04) \cdot 5,045}{5,0100 - 5,045 \cdot 0,04} = 5,110 \text{ г/см}^3.$$

Известна [11—13] и упрощенная формула для вычисления исправленного значения плотности с учетом содержания примеси:

$$\rho_{\text{испр}} = \frac{100\rho_c - x\rho_{\text{п}}}{100 - x},$$

где x — объемное содержание примеси, %; ρ_c и $\rho_{\text{п}}$ — плотность соответственно исходной пробы и примеси.

Когда различия в плотности исследуемого минерала и примеси существенны или количество примеси относительно велико, эта формула дает лишь приближенные значения.

Если определение плотности пробы предшествует ее химическому анализу, то при расчете результатов анализа минерала на его формулу может быть установлено весовое содержание примеси [12] и даже ориентировочно оценена ее плотность. При известном содержании примеси измеренное значение плотности может быть исправлено по формуле [11, 13]

$$\rho_{\text{испр}} = \frac{(100 - a)\rho_{\text{п}}\rho_c}{100\rho_{\text{п}} - a\rho_c},$$

где a — весовое содержание примеси, %; 100 — идеальная сумма анализа.

Химический анализ хромшпинелида, содержащего примесь антигорита, дал следующие результаты: SiO_2 1,73; Al_2O_3 7,18; Cr_2O_3 57,15; Fe_2O_3 3,75; FeO 20,16; MgO 9,37; п. п. п. 0,52; сумма 99,86 вес. %. Весь кремнезем, установленный анализом, должен принадлежать антигориту; из соотношений окислов в формуле $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ и их молекулярных масс следует, что такому количеству SiO_2 (1,73 вес. %) должно соответствовать в составе антигорита: 1,74 MgO и конституционной воды 0,52 вес. %, определенной в виде п. п. п. Общая сумма окислов, относящихся к антигориту, составляет 3,99 вес. %.

Средняя плотность пробы, определенная пикнометрически, 4,631, плотность антигорита 2,56 г/см³ (по справочнику). Для хромшпинелида

$$\rho_{\text{испр}} = \frac{(99,86 - 3,99) \cdot 2,56 \cdot 4,631}{99,86 \cdot 2,56 - 3,99 \cdot 4,631} = 4,792 \text{ г/см}^3.$$

Противоположную по смыслу задачу решают при определении весовых количественных соотношений минералов в биминеральной пробе по измеренной средней плотности пробы и плотности ее компонентов. Так как навеска пробы $P_c = P_1 + P_2$, то при $P_1 = x$ получаем $P_2 = P_c - x$. Подставляя эти значения в формулу плотности минерала в системе минерал + поплавок, находим

$$x = \frac{P_c \rho_1 (\rho_2 - \rho_c)}{\rho_c (\rho_2 - \rho_1)},$$

где x — вес более легкого минерала; ρ_1 — его плотность; ρ_2 — плотность более тяжелого минерала; ρ_c — измеренная плотность смеси; P_c — навеска пробы.

В биминеральных породах, в частности рудных оливинитах, сложенных почти нацело лишь оливином ($\rho_1 = 3,35$) и магнетитом ($\rho_2 = 5,05$ г/см³), при определении средней плотности образцов было рассчитано содержание магнетита. Гидростатическим взвешиванием образца массой 68,1 г определена его средняя плотность $\rho_c = 4,38$ г/см³. По этим данным находим количество оливина в образце (для принятых значений плотностей минералов и без учета акцессорных примесей):

$$x = \frac{68,1 \cdot 3,55 (5,05 - 4,38)}{4,38 (5,05 - 3,55)} = 24,7 \text{ г.}$$

Следовательно, количество магнетита $P_2 = 68,1 - 24,7 = 43,4$ г, а его содержание в породе $43,4/68,1 \cdot 100 = 63,5$ вес. %.

Для другого образца рудного оливинита массой 88,6 г средняя плотность $\rho_c = 3,90$ г/см³; количество магнетита 26,8 г, его содержание 30,2 вес. %.

Интересные результаты получены при изучении циркона из альбитизированных нефелиновых сиенитов и мариуполитов. Здесь циркон, развиваясь метасоматически, образует пойкилитовые сростания с альбитом. Лишь в двух пробах удалось определить плотность чистого циркона: 4,685 и 4,660, в среднем 4,67 г/см³ при устойчивом содержании примесей. Для альбита принята плотность 2,62 г/см³. Определение средней плотности сростков циркона с альбитом позволило найти среднее содержание альбита в метакристаллах по графической зависимости между средней плотностью сростков и содержанием альбита. Ряд реперных точек проверяли по рассмотренной выше формуле. Установлено, что в цирконе из альбитизированных пегматитов нефелиновых сиенитов содержание альбита колеблется в пределах 14—17, из массивных мариуполитов — 20—26, из полосчатых — 35—47 вес. %.

МЕТОД ТЕРМОГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКИ

Плотность тяжелых жидкостей уменьшается при нагревании в 20—100 раз быстрее по сравнению с плотностью минерала из-за более высокого коэффициента объемного расширения. Эта особенность жидкостей используется, например, при уравнивании в них зерен минералов путем одинакового изменения температуры во всем объеме. Если жидкость на разных участках ее объема нагревать до разной температуры, то и плотность жидкости при отсутствии конвекции будет неодинаковой на этих участках. Подобные условия создаются в столбе жидкости, находящейся в узкой длинной трубке и нагреваемой сверху до более высокой температуры, чем в нижней части. При плавном повышении температуры плотность жидкости столь же постепенно меняется, понижаясь к верхнему концу трубки.

Нагрев именно верхней части трубки значительно уменьшает влияние конвекционных перемещений. Зерна минерала в таком столбе жидкости распределяются соответственно своей плотности и уравниваются в жидкости на разных ее уровнях. Непрерывный градиент плотности в том или ином интервале достигается в разных по конструкции термоградиентных трубках. Уникальные установки такого типа созданы в ряде институтов [33, 35, 36, 52], изредка они выпускаются небольшими сериями.

Принцип действия и типы трубок

Градиент плотности в столбе жидкости, заключенной в стеклянную трубку, создается перепадом температуры между концами трубки. С этой целью верхний конец трубки с жидкостью нагревают до постоянной температуры t_1 , а нижний — до более низкой, но также постоянной температуры t_0 . После достижения теплового равновесия вдоль столба жидкости устанавливается перепад плотности от ρ_1 сверху до ρ_0 внизу, при $\rho_1 < \rho_0$ (рис. 10).

Помещенное в жидкость зерно с плотностью ρ_x движется вверх или вниз до равновесного положения, когда плотности зерна и жидкости в данном сечении трубки совпадают. При введении в трубку нескольких зерен каждое из них занимает определенное положение, зависящее от его плотности (если зерна не мешают друг другу занять равновесное положение).

Главной деталью всех приборов, работающих на принципе термического градиента плотности, является стеклянная трубка внутренним диаметром 5—10 и длиной 250—350 мм. Такую трубку, заполненную тяжелой жидкостью, вставляют в медную трубку со стенками толщиной 1 мм. Медная трубка вдоль оси имеет два длинных выреза для освещения столба жидкости при измерении положения зерен. В некоторых конструкциях такие вырезы на период стабилизации температуры закрывают с помощью второй медной трубки, имеющей аналогичные вырезы. Между внутренней стеклянной и медной трубками для предохранения первой помещаются прокладки из резины, пенопласта или поролона, такую же прокладку кладут и под основание стеклянной трубки, ее верхний конец закрывают плотной пробкой.

Нижний и верхний концы медной трубки закреплены в нагревательных блоках. Блоки и системы трубок окружены теплоизоляционным материалом (пенопластом), размещенным во внешнем цилиндрическом кожухе. Конструкции термоградиентных трубок различаются главным образом системами нагрева жидкости и стабили-

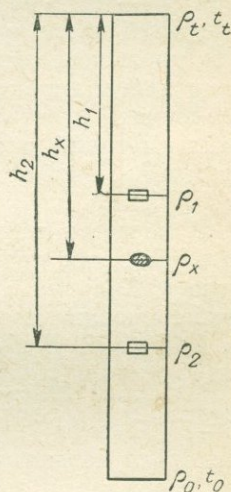


Рис. 10. Схема расположения реперов и зерна в термоградиентной трубке.

зации температуры [35—37, 52, 79]. Нагревание происходит с помощью циркуляции воды строго определенной температуры, поступающей обычно из ультратермостатов или термостатов разных конструкций [33, 35, 36, 48, 52].

Для контроля температуры и поддержания ее стабильности применяют контактные термометры с реле, полупроводниковые элементы, термобатареи. М. Я. Кац описал [35] конструкцию прибора, в котором постоянные температуры на концах трубки создаются при кипении некоторых жидкостей. Известны конструкции, в которых тепло передается от массивных медных блоков с нихромовыми печками [36]. В приборе ТГП-1 (ВСЕГЕИ) нижний конец трубки имеет температуру омывающей его постоянно водопроводной воды, а верхний нагревается до более высокой заданной температуры.

Разность температур определяет величину градиента плотности — изменение плотности на единицу длины столба жидкости в трубке. При $t_1 - t_2 > 50^\circ \text{C}$ плотность обычно используемых жидкостей в верхней части трубки меньше на 0,06—0,09 г/см³, чем в нижней. При уменьшении градиента температуры разница в плотности на единицу длины трубки также уменьшается, что приводит к заметному повышению чувствительности метода и сужению интервала измеряемых значений плотности. В зависимости от поставленных задач применяют трубки разного сечения и с разным градиентом плотности [35, 36].

В качестве рабочих жидкостей в термоградиентной трубке используют, как правило, смеси бромформа со спиртом, жидкостей Туле и Клеричи с водой. При нагревании от 10 до 70° С в серии трубок можно получить непрерывный спектр плотностей от 1,5 до 4,15 г/см³. Выбор той или иной жидкости зависит также от ее коэффициента объемного расширения, вязкости и летучести. Смесь воды и жидкости Клеричи при разных их соотношениях в диапазоне 15—70° С имеет близкий коэффициент объемного расширения [36, 38], несколько повышающийся с возрастанием плотности. При увеличении содержания воды в жидкости Туле, т. е. уменьшении ее плотности, коэффициент объемного расширения уменьшается; для смеси спирта с бромформом коэффициент увеличивается с ростом концентрации спирта. При работе со смесями тяжелых жидкостей надо учитывать, что со временем концентрация более летучего компонента уменьшается и плотность жидкости, как правило, несколько увеличивается.

Кинематическая вязкость жидкости определяет особенности движения минеральных частиц в ней, в частности скорости установления равновесия. При изменении температуры от 15 до 70° С вязкость жидкостей, обычно употребляемых в термоградиентных трубках, уменьшается в 3—8 раз [36]. Наименьшая вязкость у бромформа; у жидкости Туле и Клеричи она падает с разбавлением их водой. Работа с жидкостями на основе бромформа повышает точность определения плотности мелких зерен, чему способствует меньшая вязкость и более быстрое уравнивание зерен.

Условия достижения зерном равновесного положения в трубке подробно проанализированы М. Я. Кацем [36]. На погруженное в жидкость зерно действуют силы, зависящие от массы зерна и градиента температуры (или плотности), силы сопротивления движению зерна, связанные с размером зерна и вязкостью жидкости, а также силы тяготения и гидростатического выталкивания, представляющие собой функцию объема зерна и разности плотностей минерала и жидкости.

При зернах диаметром более 2 мм в жидкостях с низкой кинематической вязкостью уравнивание достигается по закону затухающего колебания около положения равновесия, при размере зерна менее 0,25 мм и большой вязкости — с плавным приближением к положению равновесия [35, 36]. Время достижения равновесия прямо пропорционально вязкости и обратно пропорционально градиенту плотности и квадрату радиуса зерна. Следовательно, в любой жидкости зерна уравниваются быстрее в верхней части трубки.

В жидкости на основе бромформа или подистого метилена при градиенте $1-2^\circ \text{C}/\text{см}$ зерна диаметром 1,0—0,2 мм достигают равновесия за 15—25 мин, более мелкие — за 40—100 мин. В вязких жидкостях (Туле, Клеричи) при тех же условиях равновесие достигается за 20—40 мин для относительно крупных зерен и за 100—200 — для более мелких. При уменьшении градиента температуры и плотности в 5—10 раз время уравнивания зерен составляет уже многие часы, хотя это и приводит к высокой точности измерения.

На движение зерен в трубке мало влияют отклонения от идеальных условий. Показано [36], что зерна могут иметь любую форму, но их диаметр должен быть в 10 раз меньше диаметра трубки. Очень важно сохранять градиент температуры по всей длине трубки, но вблизи нагревательных элементов это не всегда удается из-за разной теплопроводности меди и стекла. Кроме того, возможно появление радиального градиента, особенно около сметровых окон — вырезов, усложняющего для некоторых зерен достижение равновесного положения.

Для нахождения плотности зерна достаточно знать физико-химические константы рабочих жидкостей при крайних значениях температур. По этим данным можно рассчитать градиент плотности, а по положению зерна в трубке — вычислить его плотность. Например, жидкость внизу трубки имеет температуру $t_0 = 15$, вверх $t_1 = 45^\circ \text{C}$, расстояние между этими точками 25 см. Плотность рабочей жидкости (смесь бромформа со спиртом) соответственно $\rho_0 = 2,7845$; $\rho_1 = 2,7110 \text{ г}/\text{см}^3$. Отсюда градиент плотности $(2,7845 - 2,7110)/25 = 0,00294 \text{ (г}/\text{см}^3)/\text{см}$. Если зерно уравнивалось на расстоянии 12,6 см от нижней отсчетной точки, то его плотность равна $2,7845 - 12,6 \cdot 0,00294 = 2,7475 \text{ г}/\text{см}^3$.

При этом способе трудно установить отсчетную точку и не всегда удается с высокой точностью определить плотность рабочей жидкости при заданных температурах. Погрешности этих измерений

снижают точность метода или приводят к устойчивой систематической ошибке. Такой способ возможен при использовании ультратермостатов типа ТС-27 и тщательной проверке однородности градиента в трубке.

Другой путь определения плотности зерна заключается в использовании реперов — эталонов с известной плотностью. Плотность зерна вычисляют по положению его между двумя реперами или по расстоянию от одного репера, а градиент плотности легко находят по положению реперов. Расчет плотности зерна по положению его между двумя реперами наиболее прост, надежен, позволяет быстро и достаточно точно определять плотность для большого количества зерен. Этот способ не требует исследования свойств жидкости, плотность же ее можно подравнивать к требуемому значению непосредственно перед началом уравнивания зерен.

В качестве реперов используют технические стекла, шарики из стекла пирекс с впаянной платиновой проволочкой разной длины или с пузырьком воздуха внутри. Применяют также приметные зерна разных минералов, лишённые включений и микротрещин. Удобно, если в репере можно легко найти примерное положение его центра тяжести. Плотность репера определяют при достаточно большой однородной навеске пикнометрически, уравниванием отдельного зерна в жидкости, заполняющей калиброванный термостатированный пикнометр, или сравнением с опорными эталонами в термоградиентной трубке [36]. Для работы удобно иметь набор реперов с интервалом плотностей 0,02—0,03 г/см³ или несколько большим, но с условием, чтобы реперы перекрывали возможные колебания плотности исследуемого минерала.

Методика работы

Конструкции термоградиентных трубок, основанные на использовании ультратермостатов, применяют преимущественно для прецизионного определения плотности ограниченного числа зерен в узком диапазоне значений. Для серийных измерений плотности проб, состоящих из 50—100 зерен, более удобны термоградиентные установки типа ТГП-1. Они позволяют с достаточной для рядовых минералогических исследований точностью (0,001—0,0001 г/см³) в течение 1—2 ч находить плотность значительного количества зерен.

Термоградиентный прибор типа ТГП-1 (рис. 11) состоит из штатива-основы, в котором расположены автотрансформатор и регулятор режима нагрева, соединенный с контактным термометром. Стеклоянная трубка находится внутри медной, приобретающей вверху заданную температуру от нагревательного элемента. Нижняя часть трубки омывается водопроводной водой, температура ее колеблется в определенных пределах. Прибор ТГП-1 весит несколько килограммов и занимает не больше 0,25 м² площади. Общая длина стеклянной трубки с жидкостью около 33 см, в окне прибора видна средняя часть трубки длиной 25 см. Прибор при работе подключается к осветительной сети и с помощью резиновых трубок — к водопроводу.

Процесс определения плотности минералов сводится к ряду простых операций.

1. Из набора эталонов выбирают два ближайших к минералу по плотности.

2. Приготавливают жидкость такой плотности, чтобы эталоны в ней уравнивались или перемещались очень медленно.

3. Стеклоянную трубку с жидкостью устанавливают в прибор и прогревают 5—10 мин.

4. Промытые спиртом и просушенные (или смоченные рабочей жидкостью) зерна минерала опускают в трубку.

5. Изменяя плотность жидкости добавлением легкого или тяжелого компонента (при использовании двух эталонов не надо определять плотность жидкости), добиваются такого положения, чтобы зерна минерала и эталона находились в поле зрения (можно при этом изменить и градиент температуры).

6. При помощи окулярной насадки наблюдают за движением зерен в трубке до равновесного положения (зерна и эталоны не должны менять своего положения относительно друг друга); равновесие достигается, как правило, за 25—35 мин.

7. После установления равновесия берут с помощью окулярной насадки отсчеты по шкале и записывают положение эталонов и всех зерен минерала по высоте трубки.

8. Запись ведут по специальной форме, находят значения плотности для каждого зерна и при необходимости статистические параметры распределения.

Применение двух эталонов значительно упрощает расчет плотности зерен минерала. Сначала определяют цену деления трубки (градиент плотности) для условий опыта. Цена деления зависит от свойств рабочей жидкости, градиента температуры и эталонов. Цену деления находят как отношение разности плотностей эталонов к разности их высот (к расстоянию между ними):

$$C = \frac{\rho_2 - \rho_1}{h_2 - h_1}.$$

Затем узнают разность высот положения зерна и ближайшего к нему эталона: $\Delta h = h_x - h_1$ (или $\Delta h = h_2 - h_x$). Формулу выбирают в зависимости от положения используемого эталона и

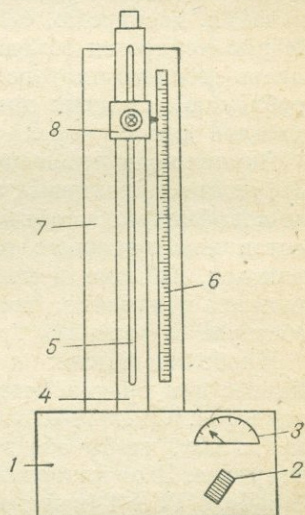


Рис. 11. Прибор ТГП-1.

1 — штатив с вмонтированными автотрансформатором, терморегулятором и системой охлаждения нижней части трубки; 2 — рукоятка терморегулятора; 3 — вольтметр; 4 — теплоизолированная медная трубка; 5 — стеклянная трубка с рабочей жидкостью; 6 — счетная шкала; 7 — внешний кожух; 8 — передвижная окулярная насадка с счетной риской.

ориентировки отсчетной шкалы. Произведение $C\Delta h = \pm\Delta\rho$ показывает отличие плотности зерна от плотности ближайшего эталона, соответственно $\rho_x = \rho_1 + \Delta\rho$ или $\rho_x = \rho_2 - \Delta\rho$.

Если измеряют плотность большого числа зерен, то расчет все равно ведут для каждого зерна отдельно, но результаты дают в виде интервального взвешенного ряда [17, 29, 36, 60, 80], строят графическое изображение распределения зерен по плотности и вычисляют статистические параметры: среднее арифметическое и модальное значения, дисперсию, стандартное отклонение, асимметрию, эксцесс. Не рекомендуется объединять зерна по интервалам высот и рассчитывать среднюю плотность группы зерен, так как это приводит к загромождению исходных данных из-за несовпадения оптимальных интервалов для h_x и ρ_x .

Анализ градуировочных кривых термоградиентного поля показал [36] наличие «концевых эффектов». С увеличением плотности жидкости коэффициент ее объемного расширения уменьшается, и даже при постоянном градиенте температуры градиент плотности может изменяться. Обычно в концевых частях трубки градиент плотности меняется нелинейно, что снижает точность измерений здесь и способствует появлению грубых или систематических погрешностей.

Наиболее близок к строгой линейной зависимости градиент плотности в средней части трубки: на удалении от нагревательных элементов. Следовательно, плотность жидкости и эталоны надо выбирать так, чтобы оба эталона находились в оптимальном рабочем интервале. Этот интервал для каждого прибора может быть разным, в приборе ТГП-1 (кафедра минералогии ЛГУ) однородный градиент плотности сохраняется в интервале 90—160 мм, т. е. в прилегающей к середине верхней половине трубки. Именно на этом участке длиной около 70 мм и следует проводить измерения, здесь отмечается максимальная воспроизводимость результатов.

Проверить однородность градиента и найти рабочий участок трубки можно с помощью серии реперов. Соотношения их плотностей не должны меняться на рабочем участке при изменении градиента температуры. Если после многократного переворачивания стеклянной трубки положение реперов относительно друг друга изменилось при выдержке 25—35 мин, это свидетельствует о существовании неоднородностей в жидкости.

Рекомендуется [36] измерять положение зерен относительно эталонов через определенные промежутки времени (40—60 мин), убедившись в стабильности положения зерен, и использовать лишь последние результаты. При рядовых определениях на ТГП-1 достаточно прогреть пробу в трубке 30—40 мин и начинать замеры после уравнивания всех зерен.

Результаты удобно записывать по схеме, приведенной в табл. 17, подобная запись позволяет сделать пересчет при уточнении плотности эталонов. В таблице показаны данные лишь по ограниченному числу зерен скаполита (результаты надежнее при измерении плотности не меньше 50—60 зерен). Но даже и при небольшом числе зерен

Запись результатов измерений в термоградиентной трубке

| Номера зерен и эталонов | Плотность эталонов $\rho_{\text{э}}$, г/см ³ | Положение эталонов $h_{\text{э}}$, дел. шкалы | Цена деления $C = \Delta\rho_{\text{э}}/\Delta h_{\text{э}}$, (г/см ³)/дел. | Положение зерен $h_{\text{з}}$, дел. шкалы | Разность положений $\pm \Delta h$, дел. шкалы | Разность плотностей зерен и эталона $\pm \Delta\rho$, г/см ³ | Плотность зерен $\rho_{\text{з}}$, г/см ³ |
|-------------------------|--|--|--|---|--|--|---|
| 1 | 2,7424 | 95 | 0,0203 : 53 = 0,000383 | 88 | -7 | -0,00268 | 2,7397 |
| 2 | | | | 91 | -4 | -0,00153 | 2,7409 |
| Э-23 | | | | — | 0 | — | — |
| 3 | | | | 98 | +3 | +0,00115 | 2,7435 |
| 4 | | | | 103 | +8 | +0,00306 | 2,7455 |
| 5 | | | | 105 | +10 | +0,00383 | 2,7462 |
| 6 | | | | 106 | +11 | +0,00421 | 2,7466 |
| 7 | | | | 106 | +11 | +0,00421 | 2,7466 |
| 8 | | | | 108 | +13 | +0,00498 | 2,7474 |
| 9 | | | | 116 | +21 | +0,00804 | 2,7504 |
| 10 | 2,7627 | 148 | | 128 | +33 | +0,01264 | 2,7550 |
| Э-24 | | | | — | +53 | — | — |

можно найти необходимые статистические параметры: $\bar{x} = 2,7462$; $\sigma = 0,0044$; $\sigma_{\bar{x}} = 0,0014$ г/см³. Расчет удобнее вести по одному эталону, это облегчает вычисления и уменьшает вероятность ошибки из-за погрешностей в определении плотности обоих эталонов. При статистической обработке результатов по большому числу зерен важно выявить значения, аномально отклоняющиеся от средних величин, что обычно свидетельствует о неоднородности пробы [34, 60, 80].

Точность измерений и возможности метода

Точность определения плотности отдельных зерен в термоградиентной трубке может быть очень высокой, что зависит от конструкции прибора, условий эксперимента и точности, с которой известна плотность эталона. При градиенте температуры $0,03^\circ$ С/см можно выявить различие в плотности двух зерен с точностью до $0,0000001$ г/см³, хотя каждое такое определение длится десятки часов [36]. Подобная точность позволяет установить изотопные соотношения элементов в минерале, изменение концентрации дефектов при том или ином воздействии на зерна и т. д. Однако природные минералы характеризуются большими вариациями плотности (приложение IV), а такая высокая точность осуществима лишь при дифференциальном измерении плотностей.

Для минералогических исследований достаточно точность $0,0005$ — $0,0002$ г/см³. Такая точность на приборе ТГП-1 (и подобных ему) достигается при разности температур на концах трубки 30 — 50° С, что соответствует градиенту плотности $0,003$ — $0,001$ г/см³ на 1 см длины трубки (в зависимости от применяемых жидкостей). При

измерении положения центра зерна с точностью до 1 мм можно разделить зерна, различающиеся по плотности на $0,0003—0,0001$ г/см³. Точность измерения расстояний можно повысить, применив более совершенную отсчетную шкалу и окулярную насадку либо уменьшив градиент плотности. Если режим работы подобран так, что два эталона-репера, различающихся по плотности на $0,02$ г/см³, находятся в рабочем интервале трубки на расстоянии 100 мм, то погрешность в измерении положения зерна 0,5 мм соответствует разнице плотностей $0,0001$ г/см³. Эталоны с меньшим перепадом плотностей при тех же условиях работы дают и более высокую точность.

При работе с термоградиентной трубкой следует различать точность относительно эталона (зависящую от градиента плотности и погрешности измерения расстояний) и точность абсолютного значения плотности. Последняя зависит от того, с какой погрешностью определена плотность самих эталонов, которую обычно находят пикнометрическим методом или даже гидростатическим взвешиванием с точностью лишь $0,001—0,0005$ г/см³. Эти величины и обуславливают погрешность определения абсолютного значения плотности зерен.

Относительное же различие плотностей репера и зерна, как было показано выше, может быть установлено на 1—2 порядка более точно. Как правило, в термоградиентной трубке плотность минерала определяют относительно эталона. При изучении серии зерен по одному и тому же реперу и в одной жидкости различия плотности легко выявляются с высокой точностью, но все результаты могут быть смещены в ту или иную сторону на $0,001$ г/см³ (систематическая погрешность из-за неточного определения истинного значения плотности эталона).

Один из путей повышения точности — тщательное измерение плотности самого эталона. Это можно сделать путем уравнивания эталона в крупнообъемном пикнометре, позволяющем точнее определить плотность жидкости. Другой способ — применение самых совершенных дифференциальных методов для проверки опорных эталонов с использованием их затем в термоградиентных трубках для уточнения плотности рабочих реперов.

Бывает, что надо установить лишь отклонение зерен по плотности относительно одного из них. В таком случае важно знать градиент плотности в рабочем интервале, но нет необходимости точно определять плотность зерна, принятого за эталон. Этот способ очень удобен для проверки однородности пробы.

Точность среднего значения плотности пробы зависит от числа замеренных зерен. Это обусловлено не только повышением значимости статистических параметров, но и большей представительностью самой пробы, охватывающей максимальный диапазон вариаций плотности. Определение плотности одной и той же пробы кварца при разном количестве зерен показало, что при 50 зернах и больше среднее квадратическое отклонение не меняется, следовательно, этого количества достаточно, чтобы найти устойчивое среднее значение

Статистические параметры распределения зерен кварца по плотности при разном числе измерений в пробе

| Число зерен | Среднее арифметическое значение, г/см ³ | Среднее квадратическое отклонение, г/см ³ | Стандартное отклонение среднего значения, г/см ³ |
|-------------|--|--|---|
| 1 | 2,643 | — | — |
| 3 | 2,632 | — | — |
| 5 | 2,644 | 0,0200 | 0,0088 |
| 10 | 2,636 | 0,0188 | 0,0057 |
| 20 | 2,644 | 0,0057 | 0,0014 |
| 50 | 2,641 | 0,0028 | 0,0004 |
| 70 | 2,639 | 0,0030 | 0,0004 |
| 100 | 2,639 | 0,0030 | 0,0003 |

плотности (табл. 18). Естественно, что оптимальное количество зерен зависит от однородности пробы.

Из теории ошибок следует, что можно установить как необходимое число зерен, чтобы достичь заданной точности измерений, так и узнать статистически оцениваемую погрешность при планируемом количестве зерен [60, 80]. Расчет по формуле $N \geq t^2 \sigma^2 / \Delta^2$ показывает, что для определения плотности с точностью до $\Delta = 0,001$ г/см³ при среднем квадратическом отклонении $\sigma = 0,0030$ г/см³ минимально необходимое число зерен $N \approx 60$ при вычислении результатов с достоверностью 99% (коэффициент $t = 2,58$). Указанная величина среднего квадратического отклонения характерна для пробы, плотность зерен в которой варьирует в пределах $\pm(0,010 \div 0,015)$ относительно среднего значения. Если разброс меньше, той же точности можно достичь при меньшем числе зерен; снижение уровня достоверности ($t < 2,0$) также позволяет сократить количество зерен.

В результаты, полученные методом термоградиентной трубки, поправки на термическое расширение минералов, как правило, не вводятся. Лишь при особо точных измерениях следует учитывать разницу в коэффициентах объемного расширения минерала и эталона [48]. Введение поправок на стандартные условия зависит от того, учтены ли они при измерении плотности самого эталона.

Большой интерес для минералогических исследований представляет зависимость точности измерений от размера изучаемых зерен. С этой целью на приборе ТГП-1 определяли по 70 зернам среднюю плотность трех фракций пробы (табл. 19). Опыт показал, что изменение крупности зерен не очень сильно влияет на результаты, хотя в самой мелкой фракции и наблюдается больший разброс значений. Это может быть связано с появлением при дроблении дополнительных микротрещин или с замедленным уравниванием таких зерен [36]. С другой стороны, в более крупных зернах чаще встречаются

Результаты определения плотности кварца по фракциям разной крупности

| Параметры | Размер зерен во фракциях, мм | | |
|--|------------------------------|-----------|-----------|
| | 0,10—0,25 | 0,25—0,50 | 0,50—1,00 |
| Среднее значение, г/см ³ | 2,638 | 2,640 | 2,640 |
| Среднее квадратическое отклонение, г/см ³ | 0,0084 | 0,0048 | 0,0047 |

включения и другие неоднородности, что может привести к грубым ошибкам.

Метод термоградиентной трубки применяют при минералогических исследованиях сравнительно недавно, но он уже успешно зарекомендовал себя при решении многих конкретных задач. Такие приборы позволяют измерять относительную плотность единичных зерен небольшого размера с высокой точностью, статистически исследовать распределение зерен в одной пробе по плотности, разделять минералы в малых навесках на фракции, различающиеся на 0,01—0,006 г/см³ [29, 33—37, 39, 40, 52, 79]. Наиболее подробно изучены закономерности изменения плотности кварца, позволяющие определять его генезис и сопоставлять обломочные породы по параметрам распределения зерен этого минерала [34, 39, 56].

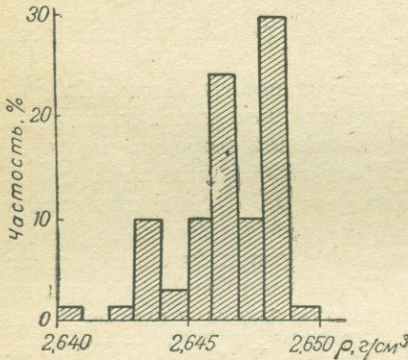


Рис. 12. Распределение зерен кварца по плотности.

Интересные данные получены при исследовании плотности полевых шпатов [36] и алмазов [52].

Рассмотрим гистограмму плотности зерен кварца (рис. 12), макроскопически совершенно однородного, отобранного из хрустальной жилы. В термоградиентной трубке проба четко разделилась по плотности на три фракции, свидетельствующие о неоднородности этого образца кварца, вызванной либо колебаниями в содержании микропримесей, либо вариациями в распределении микровключений или дефектов структуры.

На приборе ТГП-1 было установлено также, что плотность образцов берилла из редкометалльных пегматитов хорошо коррелируется с содержанием в них щелочных металлов. Аналогичные данные, позволяющие установить взаимосвязь между плотностью минерала и содержанием изоморфных примесей, получены для апатита, турмалина, гранатов и др.

Применение термоградиентной трубки, как отмечалось, ограничено максимальной плотностью рабочей жидкости, поэтому перспективным представляется сочетание этого метода со способом, позволяющим находить плотность системы тяжелый минерал + легкий поплавок. Можно также использовать систему из зерен минерала и поплавков разного объема и разной плотности, что дает возможность измерять плотность минералов в широком диапазоне значений при весьма небольшом разнообразии жидкостей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Различные по свойствам жидкости применяют при определении плотности минералов гидростатическим взвешиванием, пикнометрическим методом и, что особенно часто, при уравнивании зерен в жидкости. Для многих методов надо обязательно проверять плотность жидкости в условиях, когда уравновешено зерно; наборы тяжелых жидкостей также необходимо периодически контролировать. При работе с водой проверка ее плотности практически исключается, так как дважды или трижды дистиллированная вода, освобожденная от растворенного воздуха, имеет весьма устойчивую плотность, функционально связанную с ее температурой. В других жидкостях плотность может заметно колебаться даже в отдельных партиях очень близкого или идентичного состава. Точностью измерения плотности жидкости обычно обуславливается погрешность определения плотности минерала.

Существуют разнообразные способы определения плотности жидкостей, обзор которых дан в ряде работ [9, 10, 42, 43]. Некоторые способы широко применяются в технике и промышленном производстве, другие удобны для решения лишь конкретных задач. При минералогических исследованиях наиболее распространены способы, основанные на гидростатическом взвешивании и пикнометрическом определении, реже здесь применяют мерные колбы, ареометры и рефрактометрические измерения.

Метод взвешивания груза

Способ, позволяющий находить плотность жидкости гидростатическим взвешиванием груза, имеющего постоянный и определенный объем, основан на определении потери его веса в жидкости. Схема измерений несколько отличается от нахождения плотности твердых тел. Здесь необходимо узнать константы груза и с их помощью решить обратную задачу — найти плотность жидкости.

Главной задачей подготовки груза является определение его объема [43]

$$V_{\text{гр}} = \frac{P_{\text{гр}} - P_{\text{гр/в}}}{Q_t - \lambda},$$

где $P_{гр}$ и $P_{гр/в}$ — масса гирь, уравновешивающих грузило соответственно в воздухе и воде при определенной температуре.

Объем грузила, приведенный к стандартным условиям, является константой:

$$V_{гр} = \frac{P_{гр} - P_{гр/в}}{Q_t - \lambda} = \frac{P_{гр} - P_{гр/4}}{Q_4 - \lambda},$$

где $P_{гр/4}$ — масса грузила минус масса вытесненной им воды при 4° С.

Грузило, для которого известны масса $P_{гр}$ и объем $V_{гр}$, подготовлено для определения плотности жидкости. Его взвешивают на той же проволочке в исследуемой жидкости, находя величину $P_{гр/ж}$. Тогда разность $P_{гр} - P_{гр/ж}$ представляет собой массу жидкости в объеме грузила [10, 42, 43], откуда

$$D_{t/v}^t = \frac{(P_{гр} - P_{гр/ж})(Q_4 - \lambda)}{P_{гр} - P_{гр/4}} + \lambda = \frac{(P_{гр} - P_{гр/ж})(Q_t - \lambda)}{P_{гр} - P_{гр/в}} + \lambda.$$

Так как

$$V_{гр}^4 = \frac{V_{гр}^t}{1 + \beta(t - 4)},$$

где $V_{гр}^t$ — объем грузила при температуре взвешивания; β — коэффициент объемного расширения материала грузила, то точное значение плотности жидкости, приведенное к стандартным условиям с учетом теплового расширения грузила, может быть найдено по формуле [10, 43]

$$D_{4/v}^t = \frac{P_{гр} - P_{гр/ж}}{P_{гр} - P_{гр/в}} \{Q_t [1 + \beta(t - 4)] - \lambda\} + \lambda.$$

Поправка на тепловое расширение стекла, из которого чаще всего изготовляют грузила, после приведения к температуре 4° С увеличивает значение плотности жидкости на 0,04–0,05%.

Если в расчетную формулу объема внести поправку вида $1 + \beta(t - t')$, где t и t' — температура жидкости соответственно в момент нахождения объема грузила и в момент измерения плотности, то конечные результаты можно привести к условиям измерения плотности жидкости.

Грузила для определения плотности жидкостей легко сделать из стеклянной трубки длиной 2–8 см, в которую помещают ртуть или кусочки какого-либо тяжелого сплава. Трубку аккуратно запаивают с концов, на одном оставляют ушко для закрепления грузила на тонкой проволоке (нихром, никелин, медь, платина). Средняя плотность всего грузила должна быть выше максимальной плотности жидкости.

Проволочный подвес, на котором закреплено грузило, всегда должен погружаться в жидкость до определенного уровня, намеченного еще при определении константы. Влияние проволочного подвеса может быть учтено [43]:

$$V_{гр} = \frac{P_{гр} + P_{пр} - P_{гр/ж}}{Q_t - \lambda},$$

где $P_{\text{пр}}$ — вес проволоки в воздухе; $P_{\text{гр/ж}}$ — вес грузила вместе с проволокой в жидкости.

Если проволока тонкая (0,1 мм и меньше) и лишь небольшая ее часть погружается в жидкость, погрешность измерения из-за влияния аэростатической (гидростатической) силы не превышает точности определения плотности. В то же время грузило обычно взвешивают вместе с проволокой, прикрепленной к нему; поэтому влияние подвеса уже учтено при расчете по общей формуле.

Удобно иметь несколько грузил разного размера (от 1 до 3—5 см в длину), что позволяет проводить измерения в разных объемах жидкости непосредственно в сосудах для уравнивания зерен и дает возможность не снижать точности даже при малых количествах жидкости. Изготавливаемые иногда в заводских условиях литые стеклянные грузила непригодны при работе с жидкостями, имеющими плотность больше 2,9—3,1 г/см³. Стальное цилиндрическое или конусовидное грузило объемом 100 мм³ удобно для измерения плотности жидкости в объемах 1—3 см³ [79, 85]. Такое грузило может быть монолитным или пустотелым; его масса и объем тщательно выверяются на торсионных или аналитических весах. Объем грузила подогнан так, что изменение его веса в жидкости ($P_{\text{гр}} - P_{\text{гр/ж}}$) численно соответствует значению $D_{\text{ж}}$ [85].

Процесс нахождения объема грузила и взвешивание его в измеряемой жидкости аналогичны гидростатическому взвешиванию твердых тел. Подчеркнем лишь, что необходимо тщательно промывать и сушить грузило при переносе из одной жидкости в другую. Важен также контроль объема грузила и его поверхности, особенно ушка с частью проволоки, где при погружении в жидкость нередко сохраняются пузырьки воздуха.

Точность, с которой можно определить плотность жидкости путем гидростатического взвешивания грузила, зависит в первую очередь от его объема. Чем больше объем, тем точнее находят потерю веса в жидкости. При грузилах объемом несколько кубических сантиметров точность достигает 0,002—0,0005, при мелких грузилах — 0,01—0,005 г/см³. В последнем случае заметно влияют вязкость жидкости и поверхностное натяжение. При взвешивании в жидкости весы не всегда точно уравниваются, так как колебания грузила из-за вязкости жидкости быстро затухают.

Гидростатические весы (весы Вестфалья)

Для быстрого определения плотности жидкости с помощью грузила удобны специальные неравноплечие весы для гидростатического взвешивания — весы Вестфалья (рис. 13). Массивный штатив со стойкой и выдвижным стержнем удерживают планку с коромыслом. На одном конце планки закреплены в вилке опорные подпятники для коромысла, на другом — шкала для отсчета или указатель равновесного положения. Коромысло неравноплечее: короткое плечо имеет противовес с указателем равновесного положения; длинное

плечо от опорной призмы до серьги с крючком, к которому подвешивают грузило, имеет шкалу, разделенную на 10 частей. Начало шкалы совпадает с ребром опорной призмы, последнее (десятое) деление — с призмой серьги.

К серьге на подвесе прикрепляют такое грузило, чтобы при нахождении его в воздухе коромысло было бы в равновесном положении. Высоту подвеса грузила регулируют выдвижным стержнем, закрепляемым стопорным винтом. В основании штатива, со стороны, противоположной нагружаемому концу коромысла, имеется установочный винт (иногда два). Он позволяет выровнять стойку по отвесу или слегка наклонять ее в ту

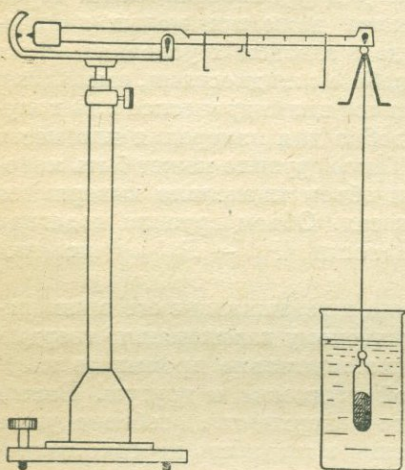


Рис. 13. Весы Вестфалья.

или другую сторону при установке в рабочее положение. Такой наклон позволяет фиксировать установку весов по строгому совпадению указателей равновесия или по нулевому отсчету шкалы. Изменение наклона дает возможность переменить установку весов, приведя их в рабочее положение с учетом поправок на взвешивание в воздухе и на отклонение температуры от стандартной.

Когда грузило опускают в сосуд с жидкостью, на него действует гидростатическая сила выталкивания и равновесие нарушается. Для восстановления равновесного положения на длинное коромысло весов помещают

специальные гири — рейтеры. Они бывают разного типа: гири А должны быть по массе равны вытесненной грузилом воде при температуре градуировки весов, гири В — в 10 раз меньше, а разновесы С — еще в 10 раз меньше.

Положение рейтера А на серьге (десятое деление шкалы) или на крючке уравнивает грузило в жидкости, если плотность ее равна $1,000 \text{ г/см}^3$. Размещение этого же рейтера, например, на девятом от опорной точки делении при уравнивании коромысла соответствует плотности $0,900 \text{ г/см}^3$. Рейтеры В и С дают в зависимости от их положения на шкале сотые и тысячные доли единицы. При работе с жидкостями плотностью больше $2,0 \text{ г/см}^3$ необходимо иметь 2—3 рейтера типа А и рейтер Е, равный по массе 3А. При точных измерениях иногда применяют и рейтеры D, по массе $D = 0,1 C = 0,01 B = 0,001 A$.

Показания гидростатических весов, таким образом, зависят и от типа рейтера, и от его положения на том или ином делении шкалы коромысла. Например, грузило в жидкости уравновешено с помощью следующих рейтеров, находящихся на разных делениях шкалы:

$A_1 (=1,000)$ — на десятом, $A_2 (=1,000)$ — на восьмом, $C (=0,010)$ — на третьем. Отсюда показание гидростатических весов равно $1,000 \times 1,0 + 1,000 \cdot 0,8 + 0,010 \cdot 0,3 = 1,803$, что при уравнивании грузила в жидкости соответствует ее плотности. Изображенные на рис. 13 весы Вестфáля уравновешены в жидкости с плотностью $1,824 \text{ г/см}^3$.

Каждому грузилу соответствуют строго определенные рейтеры, так как их масса взаимосвязана с объемом грузила. Поэтому любое изменение массы (или объема) грузила неизбежно требует исправления или замены рейтеров.

Грузило для гидростатических весов (Вестфáля, ВГ-2) можно сделать самостоятельно, приспособив его к размерам сосуда, в котором измеряют плотность жидкости. Грузило должно иметь плотность выше плотности жидкости, иначе оно будет всплывать. Константа грузила, характеризующая его объем

$$\frac{P - P_4}{Q_4} = \frac{P - P_4}{1} = \frac{P - P_t}{Q_t},$$

где P и P_t — масса гирь, уравнивающих грузило соответственно в воздухе и воде; Q_t — плотность воды при температуре опыта.

Основная масса рейтера A может быть принята равной $P - P_4$ или $P - P_t$ в зависимости от того, для какой температуры градуируются весы. Массы остальных рейтеров должны быть кратны массе основного, их номинальное значение используется в качестве показателей плотности жидкости. Если по своей массе рейтеры-разновесы отклоняются от необходимой величины (точно подогнать их бывает трудно), то можно вычислить фактическое значение их показателей по отношению массы каждого рейтера к параметрам грузила $P - P_4$ или $P - P_t$ (табл. 20).

Таблица 20

Результаты проверки рейтеров гидростатических весов
(при $P - P_4 = 1,5108 \text{ г}$)

| Рейтеры | Масса рейтеров, г | Показатели плотности | |
|---------|-------------------|----------------------|-------------|
| | | Номинальные | Фактические |
| A_1 | 1,5122 | 1,000 | 1,00092 |
| A_2 | 1,5110 | 1,000 | 1,00013 |
| A_3 | 1,5076 | 1,000 | 0,99788 |
| B | 0,1538 | 0,100 | 0,10180 |
| C | 0,0180 | 0,010 | 0,01191 |
| E | 4,5335 | 3,000 | 3,00073 |
| Сумма | 9,2361 | 6,110 | 6,11337 |

Если объемная константа грузила для весов с готовыми рейтерами точно не известна или не известна температура регулировки

весов, то поправку на фактическое значение рейтеров можно найти в виде усредненной по всем разновесам величины [10]:

$$\text{Фактическое значение} = \frac{\text{Сумма номинальных значений}}{\text{Сумма масс рейтеров}} \cdot \text{Масса рейтера.}$$

Например, усредненное фактическое значение рейтера A_1 равно $6,110 : 9,2361 \cdot 1,5122 = 1,00036$ (при наличии рейтеров E, A_1, A_2, A_3, B и C), что выше номинального значения, но несколько ниже показателя, установленного непосредственно по объему грузила. Расчет величины плотности жидкости с учетом фактической массы рейтеров-разновесов и их положения на шкале коромысла приведен в табл. 21. Учет фактической массы (или показателя плотности) позволяет более точно находить плотность исследуемой жидкости.

Таблица 21

Расчет плотности по показаниям гидростатических весов

| Рейтеры | Положе- ние рейте- ров на шкале | Номинальные | | Фактические | |
|---------------------------------|--|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | значения рейтеров | показатели плотности | значения рейтеров | показатели плотности |
| A_1 | 1,0 | 1,000 | 1,000 | 1,00092 | 1,00092 |
| A_2 | 1,0 | 1,000 | 1,000 | 1,00013 | 1,00013 |
| A_3 | 0,7 | 1,000 | 0,700 | 0,99788 | 0,69852 |
| B | 0,9 | 0,100 | 0,090 | 0,10180 | 0,9162 |
| C | 0,4 | 0,010 | 0,004 | 0,01191 | 0,000476 |
| Плотность, г/см ³ | | | 2,794 | | 2,795 (95) |

Рейтеры в случае необходимости можно сделать из медной или другой проволоки разного сечения, подбирая отрезки соответствующей массы, удобные для размещения на шкале коромысла. Разновесы из алюминия непригодны при работе с жидкостями, содержащими ртуть, так как при ее воздействии алюминий интенсивно окисляется и рейтер разрушается.

Регулировка гидростатических весов может быть проведена при разной температуре. Если температура неизвестна, найти ее можно измерением плотности воды при двух-трех температурах [9, 10]. Показания весов будут отличаться от истинного значения плотности воды при данной температуре. По отношению табличного значения плотности к найденному узнают плотность воды, соответствующую температуре градуировки весов. Например, при $10^\circ C$ показания весов дали плотность воды $1,0015$, при $25-0,9988$ г/см³;

табличные же значения для данных температур 0,99970 и 0,99704 г/см³ соответственно. Находим: $0,99970 : 1,0015 = 0,9982$ и $0,99704 : 0,9988 = 0,9982$ г/см³. Такую плотность имеет вода при 20° С, значит, весы калиброваны при этой температуре без приведения к 4° С. В таких случаях результаты необходимо умножать на плотность воды при температуре градуировки, получая приведенные к стандартным условиям данные ($1,0015 \cdot 0,9982 = 0,9997$ г/см³).

Удобнее всего весы регулировать так, чтобы в воздухе отсчет был не 0,0000, а 0,0012; в воде при температуре 15° С — 0,9991, при 20 — 0,9982, а не 1,0000. Тогда суммарные показания рейтеров дадут приведенное значение плотности, не требующее внесения поправок [42].

Расчет плотности с высокой точностью можно вести для определенной температуры, учитывая объем груза при данных условиях [41, 42]:

$$\rho_t = \frac{(Q_{20} - \lambda) G_t + \lambda}{1 + \beta(t - 20)},$$

где G_t — показания весов при погружении груза в жидкость с данной температурой; β — коэффициент объемного расширения материала груза.

При температуре $20 \pm 5^\circ$ С ошибка, связанная с расширением груза, для жидкости с плотностью около 2 г/см³ не превышает 0,0005 г/см³. Предложена [42] и более точная формула вычисления плотности, учитывающая диаметр проволочки подвеса и капиллярные постоянные жидкостей. Упрощенные формулы расчета плотности жидкости при комнатной температуре по фактическому значению рейтеров и объему груза, приведенному к 4° С, имеют следующий вид [41, 42]:

$$\rho_t = G_t + (0,0012 - 0,0030 G_t);$$

$$\rho_{20} = 0,9970 G_t + 0,0012.$$

Чувствительность гидростатических весов проверяют перемещением минимального рейтера на одно деление шкалы коромысла [28, 42]. Отклонение от равновесного положения показывает, что весы реагируют на разницу плотности 0,1 С или 0,1 D в зависимости от используемых рейтеров. Чувствительность прибора устанавливают также по шкале на планке около противовеса. Правильно отрегулированные весы в хорошем рабочем состоянии позволяют уловить перепад в плотности жидкости до 0,0004—0,0005 г/см³. Естественно, что чувствительность весов кроме прочих причин зависит от вязкости и других свойств измеряемых жидкостей.

Рефрактометрический метод

Взаимозависимость плотности жидкости и ее показателя преломления позволяет определить плотность предварительно изученных смесей жидкостей. Изменение плотности на 0,1 г/см³ в большинстве случаев соответствует изменению показателя преломления на 0,008—

0,025. При точности измерения показателей преломления N_D (в желтом свете, длина волны 589 нм) 0,001—0,0005 можно узнать плотность жидкости с точностью 0,010—0,005 г/см³. При строгом соблюдении температурного режима в помещении или при термостатировании измерительного блока рефрактометра точность может быть повышена до 0,001 г/см³.

Показатели преломления измеряют на рефрактометрах типа РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-23 или методом призмы на однокружном гониометре. Некоторые жидкости, особенно содержащие галогениды металлов или сернистые соединения, взаимодействуют с высокопреломляющими стеклами измерительных призм рефрактометров. Проверку таких жидкостей удобнее всего проводить на однокружном гониометре, хотя это несколько и усложняет наблюдения. Для относительно низкопреломляющих растворов органических жидкостей наиболее пригоден рефрактометр РЛУ. Преимущество рефрактометрического метода заключается в быстроте определений (2—3 мин на РЛУ, 5—15 — на гониометре) и в минимальном количестве жидкости, достаточном для проверки (2—3 капли) [8, 54, 66].

Данные о плотности и показателе преломления [9, 10, 36, 38, 53, 66, 77] наиболее употребляемых тяжелых жидкостей (табл. 22) позволяют получить ориентировочное представление о характере этой взаимозависимости.

Надо учитывать, что каждая партия тяжелой жидкости может несколько отличаться по своим свойствам, так же как и легкий

Таблица 22

Показатели преломления N_D и плотность D (г/см³)
некоторых составов тяжелых жидкостей

| Бромформ с диметилформамидом [36] | | Иодистый метилен с диметилформамидом [36] | | Тетрабромэтан с метанолом [77] | | Жидкость Туле с водой [9, 66] | | Жидкость Рорбаха в воде [9, 66, 77] | | Жидкость Клеричи с водой [9, 10, 53, 66, 77] | |
|-----------------------------------|----------|---|----------|--------------------------------|----------|-------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|--|------------|
| D | N^{20} | D | N^{20} | D | N^{20} | D | N^{18} | D | N^{20} | D | $N^{19,5}$ |
| 2,889 | 1,5974 | 3,325 | 1,7411 | 2,97 | 1,637 | 3,2 | 1,7333 | 3,449 | 1,7686 | 4,227 | 1,6990 |
| 2,732 | 1,5831 | 2,671 | 1,6445 | 2,70 | 1,599 | 3,1 | 1,7145 | 3,396 | 1,7590 | 4,076 | 1,6761 |
| 2,573 | 1,5694 | 2,437 | 1,6134 | 2,41 | 1,560 | 3,0 | 1,6956 | 3,246 | 1,7321 | 3,695 | 1,6296 |
| 2,385 | 1,5534 | 2,066 | 1,5640 | 2,30 | 1,543 | 2,9 | 1,6768 | 3,180 | 1,7195 | 3,580 | 1,6154 |
| 1,925 | 1,5137 | 1,466 | 1,4887 | 2,00 | 1,502 | 2,8 | 1,6582 | 3,046 | 1,6944 | 3,434 | 1,5990 |
| 1,441 | 1,4725 | 1,174 | 1,4558 | | | 2,7 | 1,6395 | 2,980 | 1,6823 | 3,280 | 1,5815 |
| 0,950 | 1,4306 | | | | | 2,6 | 1,6207 | 2,748 | 1,6391 | 3,184 | 1,5693 |
| | | | | | | 2,5 | 1,6020 | 2,649 | 1,6207 | 3,114 | 1,5620 |
| | | | | | | 2,4 | 1,5832 | 2,648 | 1,6205 | 3,024 | 1,5515 |
| | | | | | | 2,3 | 1,5645 | 2,367 | 1,5685 | 2,884 | 1,5363 |
| | | | | | | 2,1 | 1,5270 | 2,163 | 1,5320 | 2,692 | 1,5156 |
| | | | | | | 1,9 | 1,4910 | 2,067 | 1,5148 | 2,500 | 1,4950 |
| | | | | | | | | | | 2,200 | 1,4602 |

разбавитель. Поэтому при рефрактометрическом измерении плотности необходимо предварительно найти несколько опорных точек с известными значениями $D_{ж}$ и N_D при определенной температуре. Зависимость между этими свойствами линейная (рис. 14), что позволяет графически находить плотность по показателю преломления.

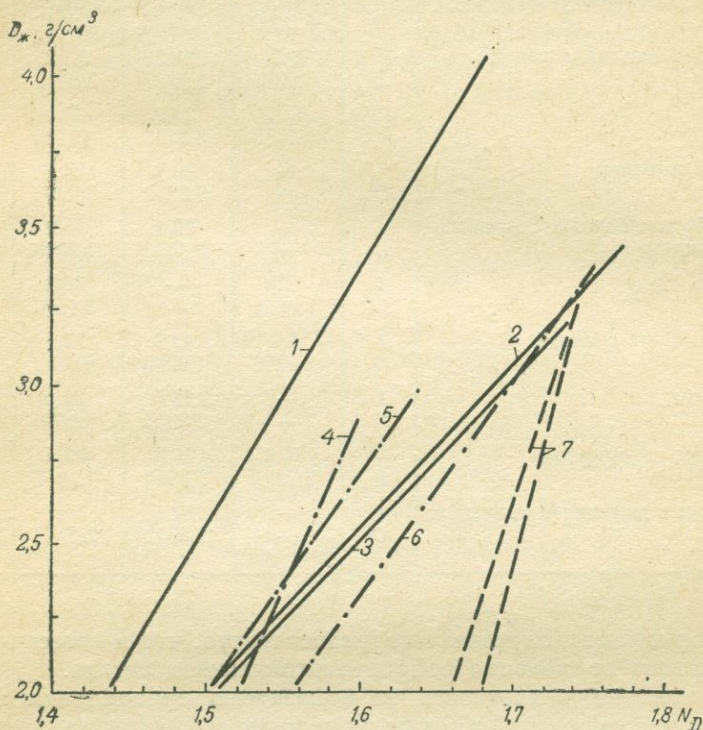


Рис. 14. Взаимозависимость плотности и показателя преломления тяжелых жидкостей.

Жидкости (с водой): 1 — Клеричи, 2 — Рорбаха, 3 — Туле; 4 — тетрабромэтан с метанолом; 5 — бромформ с диметилформамидом; 6 — иодистый метилен с диметилформамидом; 7 — оптические иммерсионные жидкости из смесей иодистого метилена и производных нафталина.

С течением времени жидкость может изменить оба свойства, причем каждое может изменяться по-своему. Это явление связано с разной летучестью компонентов смеси и их разным влиянием на плотность и показатель преломления. Жидкости в оптических иммерсионных наборах составляют таким образом, чтобы компоненты смеси при испарении возможно меньше влияли на показатель преломления. В наборах тяжелых жидкостей важнее сохранить неизменной плотность, поэтому принцип подбора компонентов здесь должен быть несколько иным. Вообще при работе с жидкостями всегда требуется периодическая проверка их свойств. Взаимосвязь показателя преломления и плотности для ряда смесей тяжелых жидкостей

Зависимость плотности D (г/см³) тяжелых жидкостей от температуры t (°C) [36]

| | | | | | |
|---|-----|--------|--------|--------|--------|
| Жидкость Клеричи | t | 14,2 | 25,2 | 34,7 | 45,0 |
| | D | 4,2360 | 4,2195 | 4,2017 | 4,1885 |
| Жидкость Клеричи с водой | t | 9,2 | 25,2 | 40,8 | 55,0 |
| | D | 3,9633 | 3,9385 | 3,9119 | 3,8908 |
| То же | t | 15,8 | 26,1 | 39,0 | 54,0 |
| | D | 3,2589 | 3,2470 | 3,2293 | 3,2101 |
| Иодистый метилен | t | — | 20,2 | 34,7 | 50,3 |
| | D | — | 3,3252 | 3,2896 | 3,2470 |
| Иодистый метилен с диметил- формамидом | t | — | 20,4 | 35,2 | 50,0 |
| | D | — | 2,9663 | 2,9303 | 2,8938 |
| Жидкость Туле | t | 17,8 | — | 30,8 | 45,8 |
| | D | 3,1841 | — | 3,1596 | 3,1353 |
| Жидкость Туле с водой | t | 7,0 | 19,8 | 35,0 | 49,8 |
| | D | 2,9276 | 2,9080 | 2,8859 | 2,8645 |
| Бромформ | t | — | 22,5 | 30,1 | 40,2 |
| | D | — | 2,8804 | 2,8570 | 2,8336 |
| Бромформ со спиртом | t | 11,8 | 24,5 | 39,4 | 53,5 |
| | D | 2,7991 | 2,7661 | 2,7277 | 2,6930 |
| Бромформ с диметилформамидом | t | — | 20,5 | 35,7 | 50,5 |
| | D | — | 2,3843 | 2,3519 | 2,3200 |

с растворителями изучена еще недостаточно, что в известной мере ограничивает применение рефрактометрического метода.

При измерении плотности по показателю преломления необходимо всегда учитывать температуру жидкости. При ее изменении в период работы следует вводить поправки в график зависимости, составленный для какой-то определенной температуры. Температурная зависимость при небольших изменениях плотности также линейная [36, 38]. При изменении плотности на 0,3—0,5 г/см³ наклон графиков может измениться, если компоненты смеси имеют заметно различающиеся коэффициенты термического расширения (табл. 23). Если колебания температуры незначительны, то поправки на изменение плотности можно вводить по коэффициенту объемного расширения жидкости. Иногда строят градуировочную кривую или вычисляют температурную зависимость показателя преломления, учитывая рефракцию жидкости.

Прочие методы

Наряду с рассмотренными выше способами определения плотности жидкостей, удобными в практике минералогических исследований, применяется и целый ряд других, иногда очень точных.

Пикнометрический метод заключается в определении веса жидкости в объеме пикнометра, термостатированного при заданной температуре. Этот способ, особенно при использовании крупнообъемных пикнометров с капиллярными пробками, очень точен и в некоторых случаях почти незаменим, хотя и достаточно кропотлив. Возможность выравнивания объема жидкости в пикнометре при разной температуре позволяет находить плотность жидкостей в широком диапазоне условий при изучении ее зависимости от температуры. Для работы обычно применяют пикнометр с известными константами P и $P_4 - P$, плотность жидкости [10]

$$D_{\text{ж}} = \frac{P_{\text{ж}} - P}{P_4 - P}.$$

Более точный расчет может быть осуществлен по общей формуле [28, 42]

$$D_{\text{ж}} = \frac{P_{\text{ж}} - P}{P_t - P} (Q_t - \lambda) [1 + \beta (t' - t)] + \lambda,$$

где $P_{\text{ж}}$ — вес пикнометра с жидкостью при температуре t ; P_t — вес пикнометра с водой при температуре t' ; β — коэффициент теплового расширения стекла (пикнометра).

Если $t' = t$, поправки на тепловое расширение самого пикнометра равны нулю. Использование константы пикнометра $P_4 - P$, найденной с учетом плотности воды Q_t и взвешивания в воздухе, позволяют заменить в этой формуле $(Q_t - \lambda)$ на $(Q_4 - \lambda) \approx 1,0000$.

Так как пикнометр заполняют лишь какой-то одной жидкостью, погрешность взвешивания обычно меньше и точность определения плотности жидкости (при повторном контроле) может достигать $0,0001 \text{ г/см}^3$. В связи с тем что измерения проводят для жидкости, часто уже бывшей в работе и содержащей немного растворенного воздуха, вакуумированию пикнометр не подвергают. Вообще и нагрев и дегазация сложных по составу смесей могут оказать сильное воздействие на их свойства. Плотность жидкости к стандартной температуре, как правило, не приводят, так как далеко не всегда известен коэффициент теплового расширения смеси, к тому же измерения в жидкости выполняют обычно при той же температуре, при которой исследуют жидкость.

Близок к пикнометрическому и способ определения плотности жидкости посредством мерной колбы [9]. Колбу емкостью $25-50 \text{ см}^3$ тщательно выверяют по воде известной температуры, уточняя ее объем и условия калибровки. Жидкость, в которой, например, уравновешивался минерал, переливают в мерную колбу, доводя ее уровень до риски на горлышке, и взвешивают 2—3 раза. Расхождение двух результатов взвешивания на $0,010 \text{ г}$ для колбы объемом 50 см^3 (или 50 мл) дает погрешность в определении плотности жидкости $0,0001 \text{ г/см}^3$. Часто приходится применять меньшие по объему колбы,

что снижает точность. Кроме того, большое влияние оказывает и стабильность температурного режима.

Удобным, быстрым и достаточно точным является способ определения плотности жидкости с помощью разнообразных ареометров постоянного веса (постоянной массы). Ареометр изготавливается обычно в виде полого стеклянного цилиндра длиной 10—30 см с поперечным сечением 1—3 см. В нижней части ареометра помещается балласт (ртуть, дробь, скрепленная связующим веществом), который удерживает ареометр в жидкости вертикально. Внутри ареометра или на его внешней поверхности имеется шкала, соответствующая назначению ареометра.

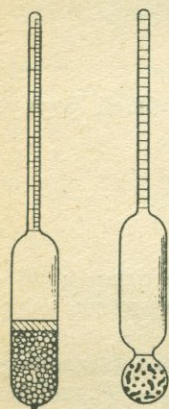


Рис. 15. Денсиметры.

Если шкала отградуирована в единицах плотности, то такой ареометр называют денсиметром. Разные по конструкции и диапазону измеряемой плотности денсиметры применяют для измерения плотности многих жидкостей (растворы кислот, солей, электролитов, молоко, нефть и т. д.). Денсиметры из специальных материалов служат для определения плотности жидких металлов [28]. Ареометры для измерения концентрации растворов имеют специальные шкалы, указывающие содержание конкретных веществ в процентах к массе или объему.

Для измерения плотности в небольших диапазонах значений шкала денсиметра может быть отградуирована с ценой деления 0,0001; 0,0005; 0,005; 0,01 г/см³. В зависимости от формы самого денсиметра и длины тонкого стержня со шкалой (рис. 15) и цена делений, и расстояния между ними могут изменяться в разных пределах. Чаще всего шкала неравномерная, что зависит от формы цилиндра по высоте. Глубина погружения, при которой денсиметр приходит в равновесие, зависит от плотности жидкости: чем она больше, тем меньше погружается ареометр. Поэтому, в большинстве денсиметров числовые значения плотности на шкале возрастают сверху вниз.

Все ареометры в настоящее время калибруются при температуре 20° С (за исключением клемеров и денсиметров для морской воды). Если используют жидкость с меньшей температурой, ареометр охлаждается, его объем уменьшается, и показания становятся заниженными. Температурная поправка к показанию ареометра [28]

$$\Delta_D = \beta_A(t_{20} - t) D_{ж},$$

где β — коэффициент теплового расширения стекла; t — температура измерения; $D_{ж}$ — плотность жидкости при этой температуре.

При минералогических исследованиях метод ареометров постоянной массы не получил широкого распространения. Большие вариации плотностей применяемых жидкостей приводят к необходимости использовать либо универсальные денсиметры с невысокой точностью измерения, либо иметь большой набор денсиметров, что далеко не всегда возможно.

Для определения плотности жидкости применяют и различные индикаторы: зерна минералов с известной плотностью, кусочки стекла. Обычно этот способ наиболее удобен при контроле за плотностью жидкостей во время их регенерации выпариванием.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Плотность чистой воды, свободной от воздуха [63, 72]

| $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_t, \text{г/см}^3$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $Q_t, \text{г/см}^3$ |
|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 0 | 0,999841 | 16 | 0,998943 |
| 1 | 0,999900 | 17 | 0,998774 |
| 2 | 0,999941 | 18 | 0,998595 |
| 3 | 0,999965 | 19 | 0,998405 |
| 4 | 0,999973 | 20 | 0,998203 |
| 5 | 0,999965 | 21 | 0,997992 |
| 6 | 0,999941 | 22 | 0,997770 |
| 7 | 0,999902 | 23 | 0,997538 |
| 8 | 0,999849 | 24 | 0,997296 |
| 9 | 0,999781 | 25 | 0,997044 |
| 10 | 0,999700 | 26 | 0,996783 |
| 11 | 0,999605 | 27 | 0,996512 |
| 12 | 0,999498 | 28 | 0,996232 |
| 13 | 0,999377 | 29 | 0,995944 |
| 14 | 0,999244 | 30 | 0,995646 |
| 15 | 0,999099 | 31 | 0,995337 |

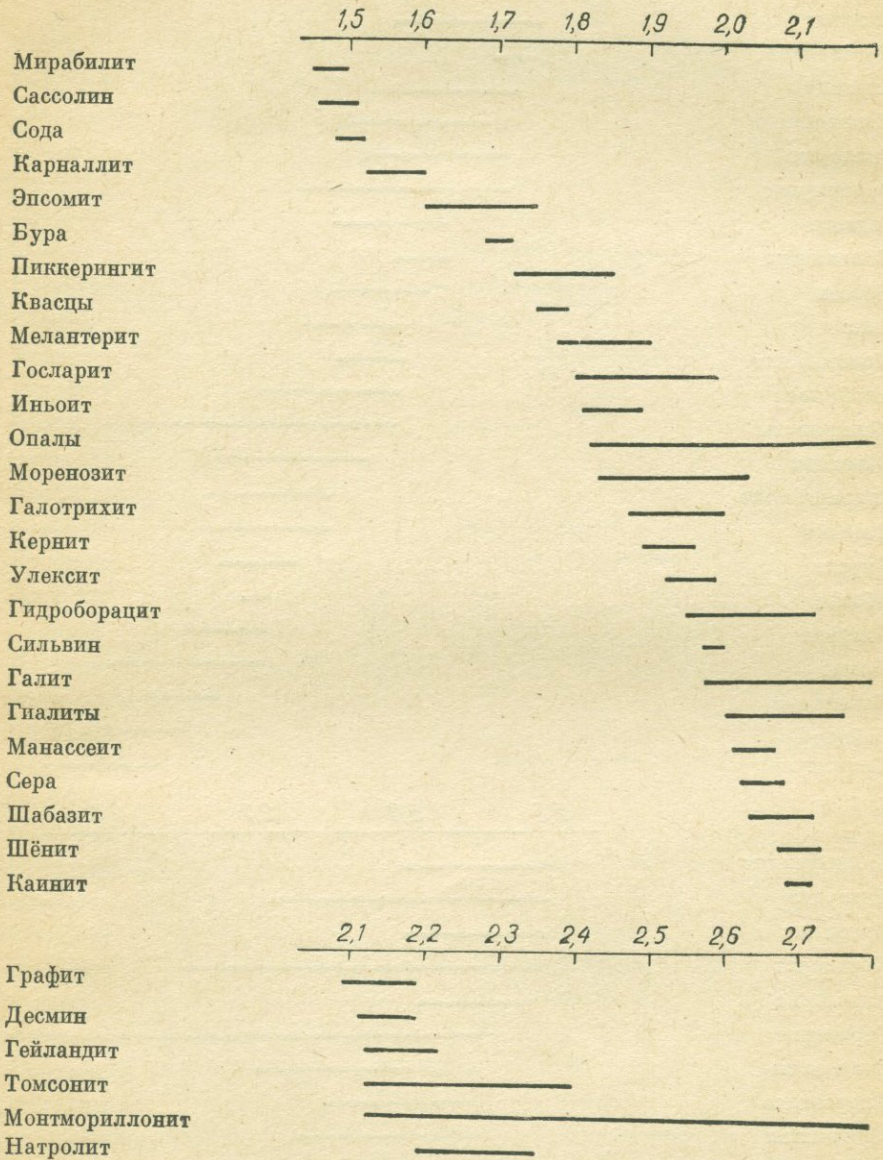
Коэффициенты объемного расширения минералов
(для интервала температур 20—100° С) [6, 23, 36, 59, 63, 71]

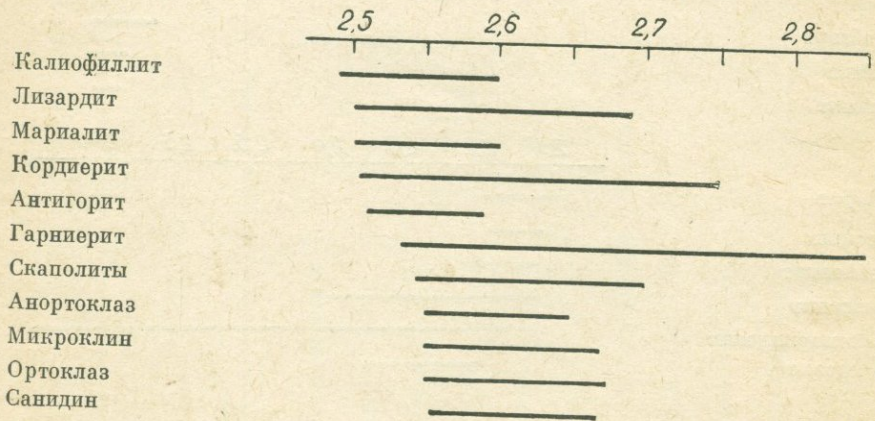
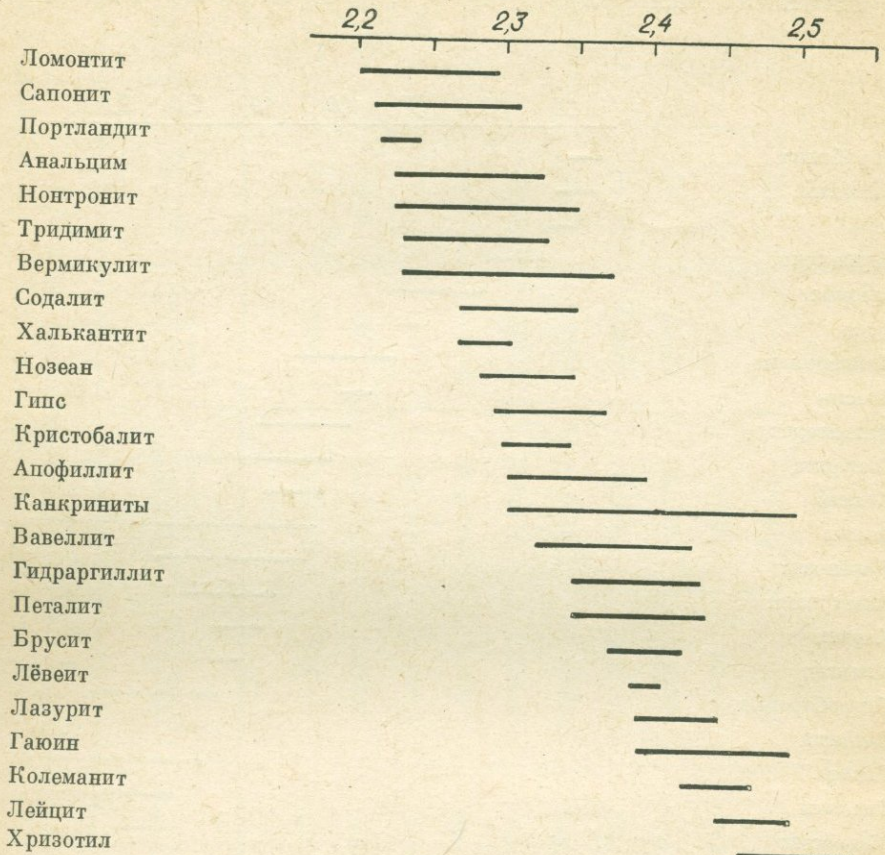
| Минерал | $\beta, 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ | Минерал | $\beta, 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| Медь | 16,3 | Нефелин | 31,0 |
| Серебро | 18,7 | Канкринит | 31,2 |
| Золото | 39,6 | Оливин | 23,8—26,2 |
| Платина | 11,3—26,7 | Циркон | 7,0—8,8 |
| Алмаз | 2,5—3,5 | Гроссуляр | 17,6 |
| Графит | 23,6 | Андрадит | 21,1 |
| Сера | 81,4 | Альмандин | 17,1 |
| Галенит | 61,2 | Спессартин | 19,6 |
| Сфалерит | 19,5 | Пироп | 21,0 |
| Киноварь | 56,2 | Топаз | 12,5 |
| Пирротин | 66,3 | Кианит | 15,9 |
| Халькопирит | 52,5 | Андалузит | 18,8 |
| Пираргирит | 41,5 | Силлиманит | 11,0 |
| Пирит | 27,4 | Эпидот | 23,8 |
| Периклаз | 23,6 | Берилл | 7,6 |
| Корунд | 17,9 | Кордиерит | 1,2 |
| Гематит | 23,7—25,2 | Турмалин | 25,0 |
| Рутил | 22,8 | Экстатит | 22,5 |
| Касситерит | 11,2 | Диопсид | 18,7 |
| Уранинит | 24,9 | Авгит | 15,0—18,7 |
| Бадделейт | 26,1 | Сподумен | 8,8 |
| Альфа-кварц | 45,0 | Роговая обманка | 16,0—20,0 |
| Кристобалит | 99,0 | Мусковит | 11,0 |
| Шпинель | 5,0—22,5 | Барит | 54,2 |
| Герцинит | 18,8 | Гипс | 72,5 |
| Хромит | 11,2 | Кальцит | 10,0—16,0 |
| Магнетит | 26,5 | Арагонит | 45,0 |
| Ортоклаз | 15,0 | Флюорит | 62,0 |
| Альбит | 17,5 | Галит | 121—122 |
| Анортит | 15,0 | Сильвин | 113—115 |

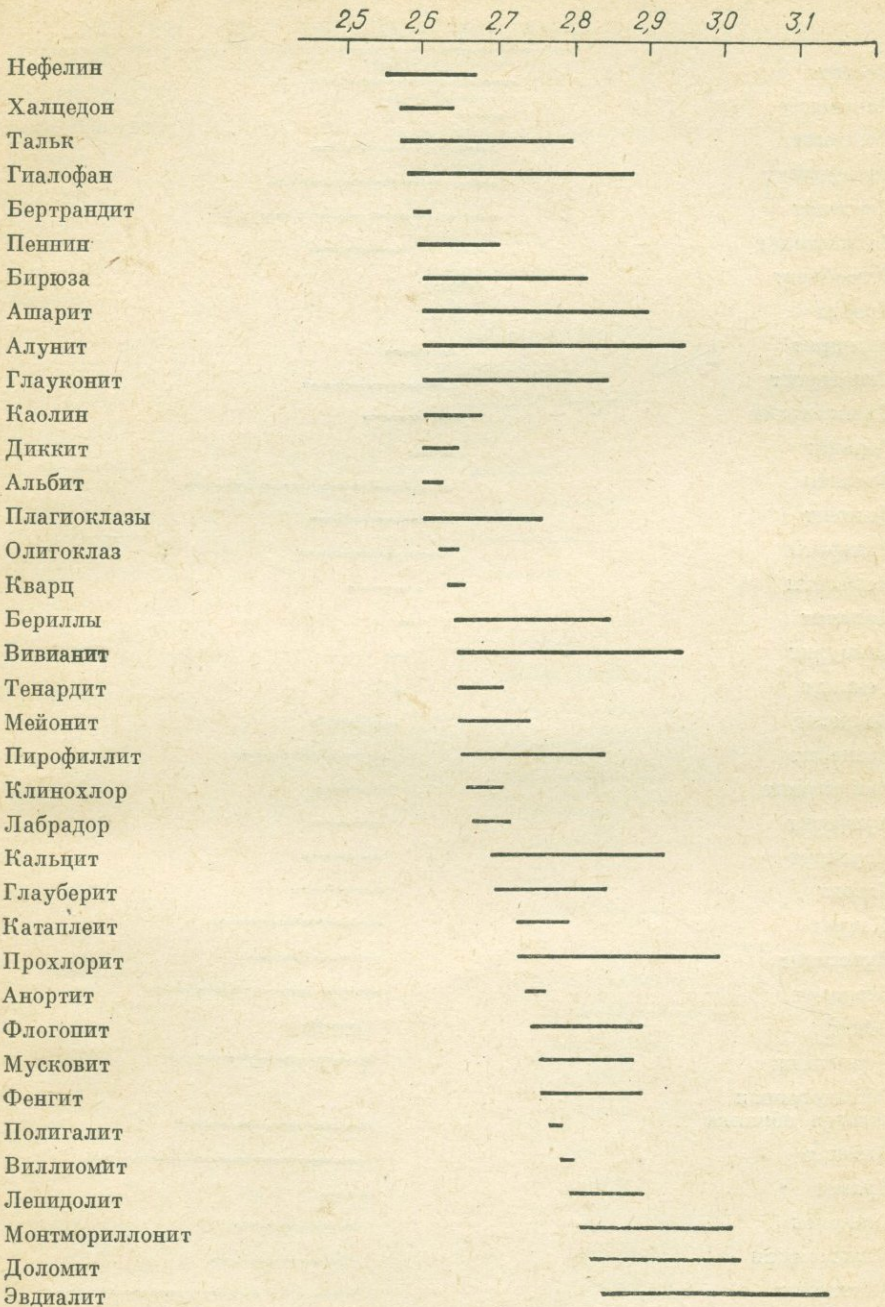
Свойства жидкостей, применяемых при определении плотности минералов
[10, 25, 38, 63, 72]

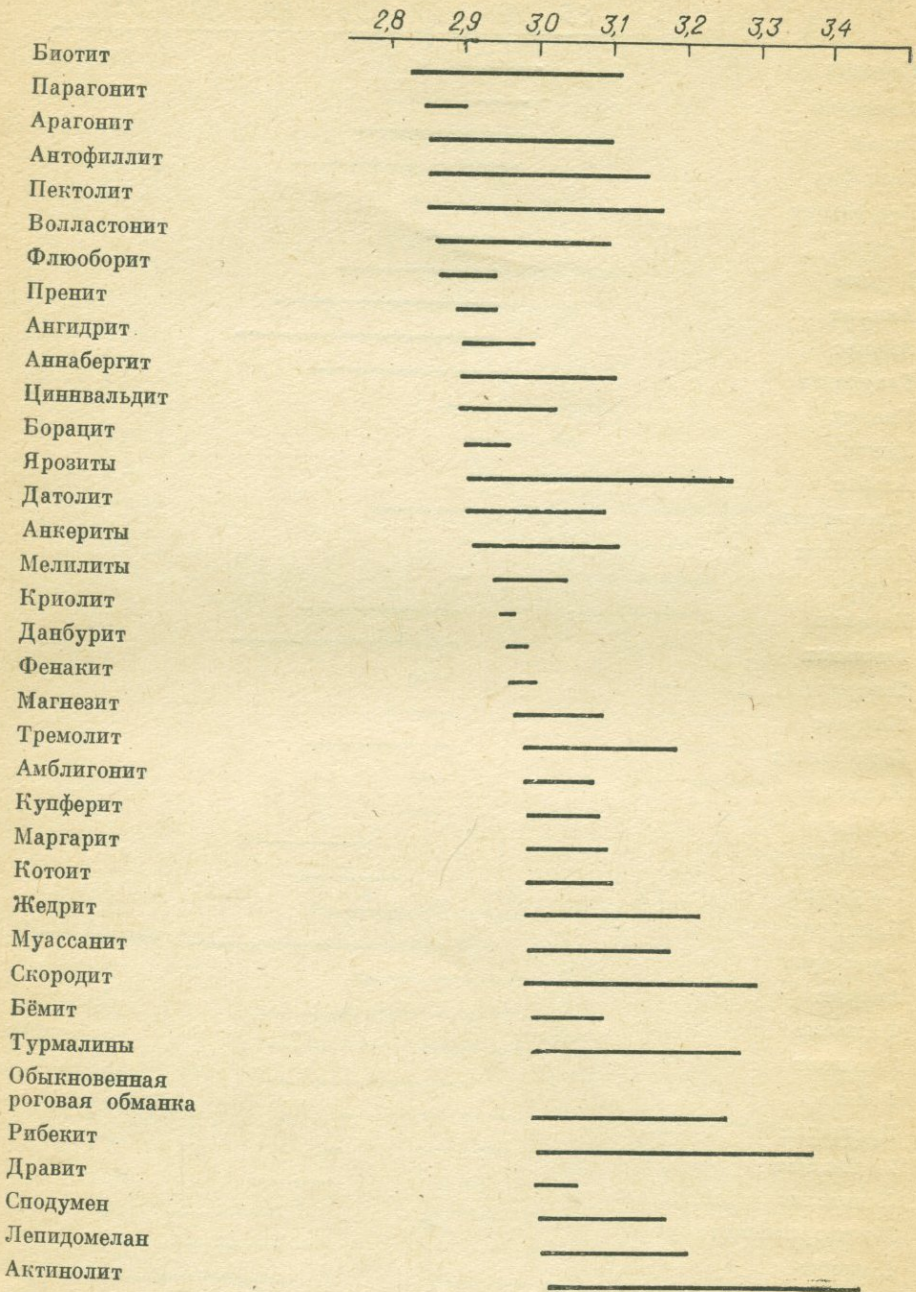
| Жидкость (при 20° С) | Плотность, г/см ³ | Объемное расширение, 1/°С | Динамическая вязкость, н·сек/м ² | Поверхност- ное натяже- ние, н/м | Давление пара, н/м ² | Показатель преломления N _D |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|--|------------------------------------|---|
| Этиловый спирт | 0,7893 | 0,001101 | 0,001197 | 0,02203 | 5 865 | 1,3613 |
| Ацетон | 0,7908 | 0,001487 | 0,000324 | 0,0237 | 24 650 | 1,3591 |
| Керосин | 0,8467 | 0,000955 | 0 00185 | 0,0269 | — | 1,448 |
| Толуол | 0,8669 | 0,00156 | 0,000584 | 0,0285 | 2 930 | 1,4969 |
| Бензол | 0,8790 | 0,001237 | 0,000649 | 0,02887 | 10 400 | 1,5011 |
| Вода | 0,9982 | 0,000207 | 0,001005 | 0,07253 | 2 335 | 1,33299 |
| Четыреххлористый углерод | 1,5939 | 0,001236 | 0,000969 | 0,02568 | 12 140 | 1,4603 |
| Бромформ | 2,8912 | 0,00095 | 0,00189 | 0,0415 | 667 | 1,5977 |
| Жидкость Туле | 3,196 | 0,00055 | 0,0126 | — | — | 1,733 |
| Иодистый метилен | 3,3254 | 0,00082 | 0,00278 | — | 4 660 | 1,7411 |
| Жидкость Клеричи | 4,227 | 0,00039 | 0,0343 | — | — | 1,699 |

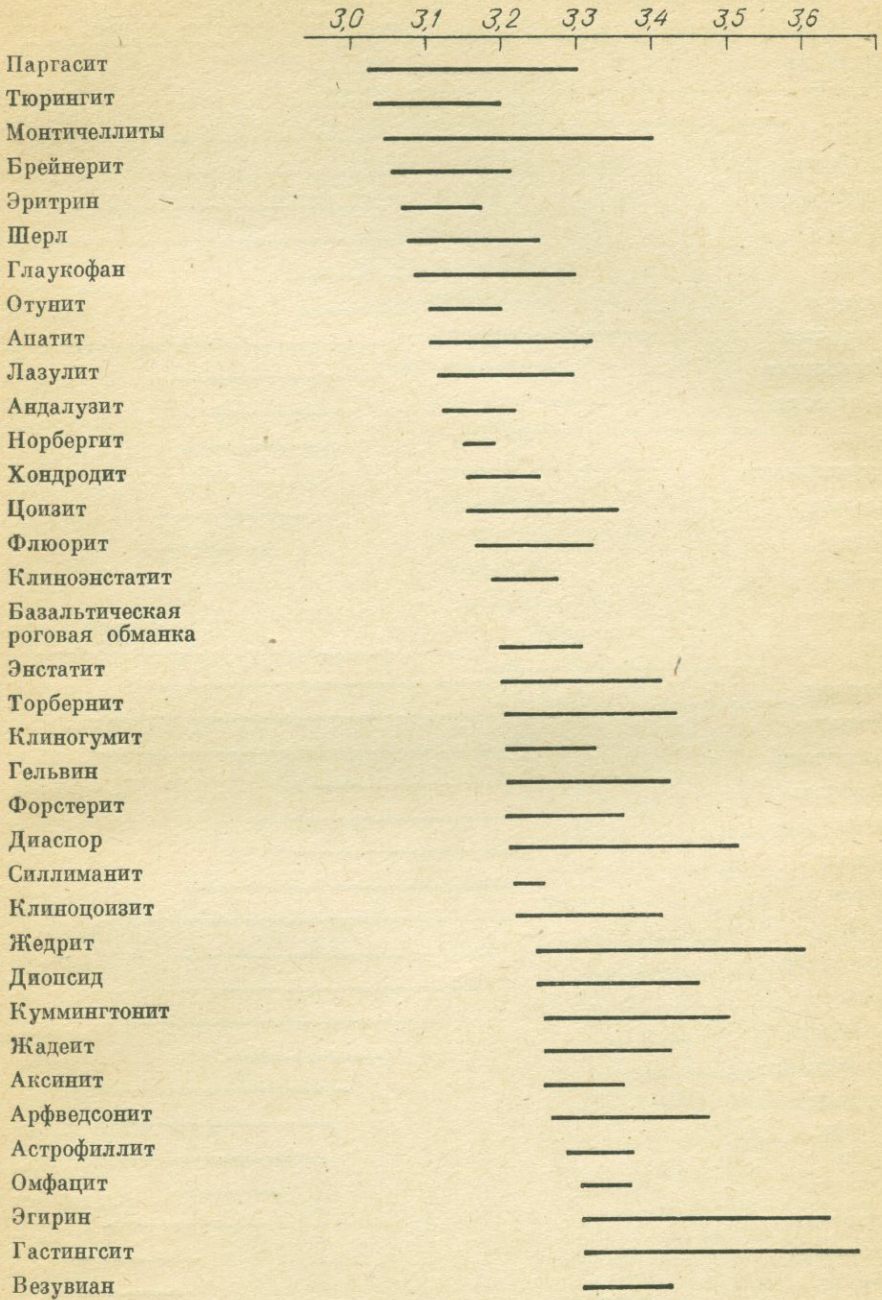
ПЛОТНОСТЬ МИНЕРАЛОВ (г/см³) [7, 9, 18, 23, 49, 54, 59, 70, 77, 84]

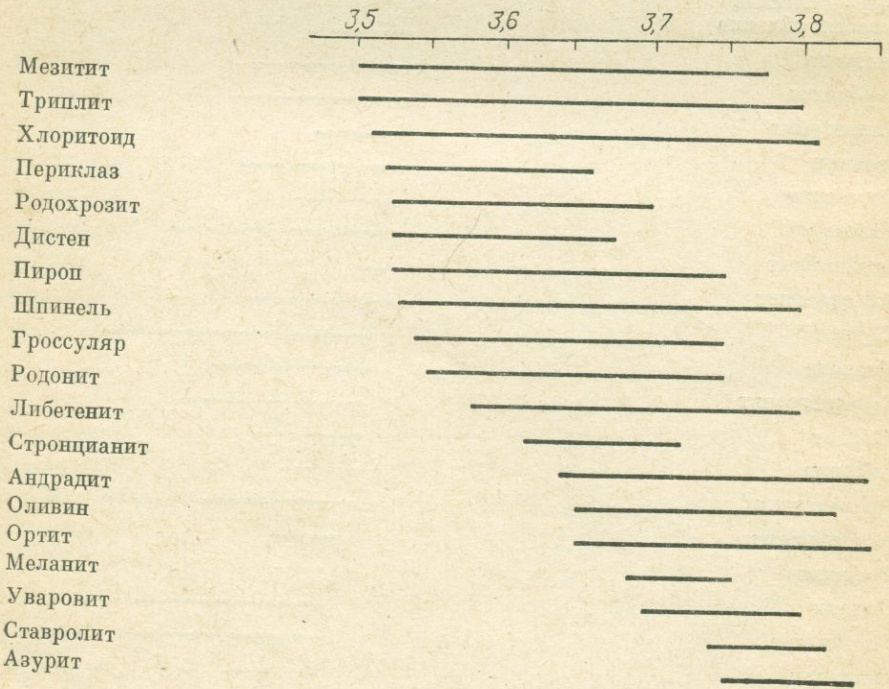
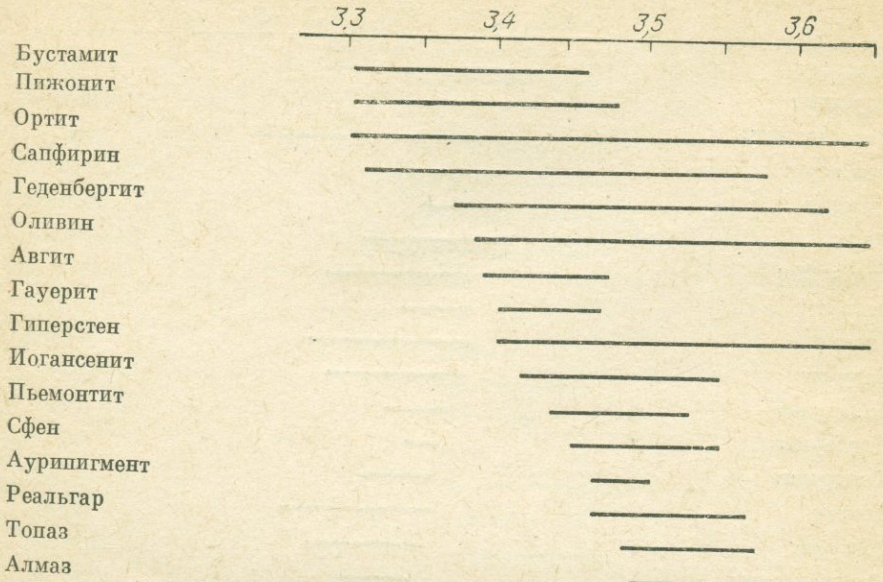


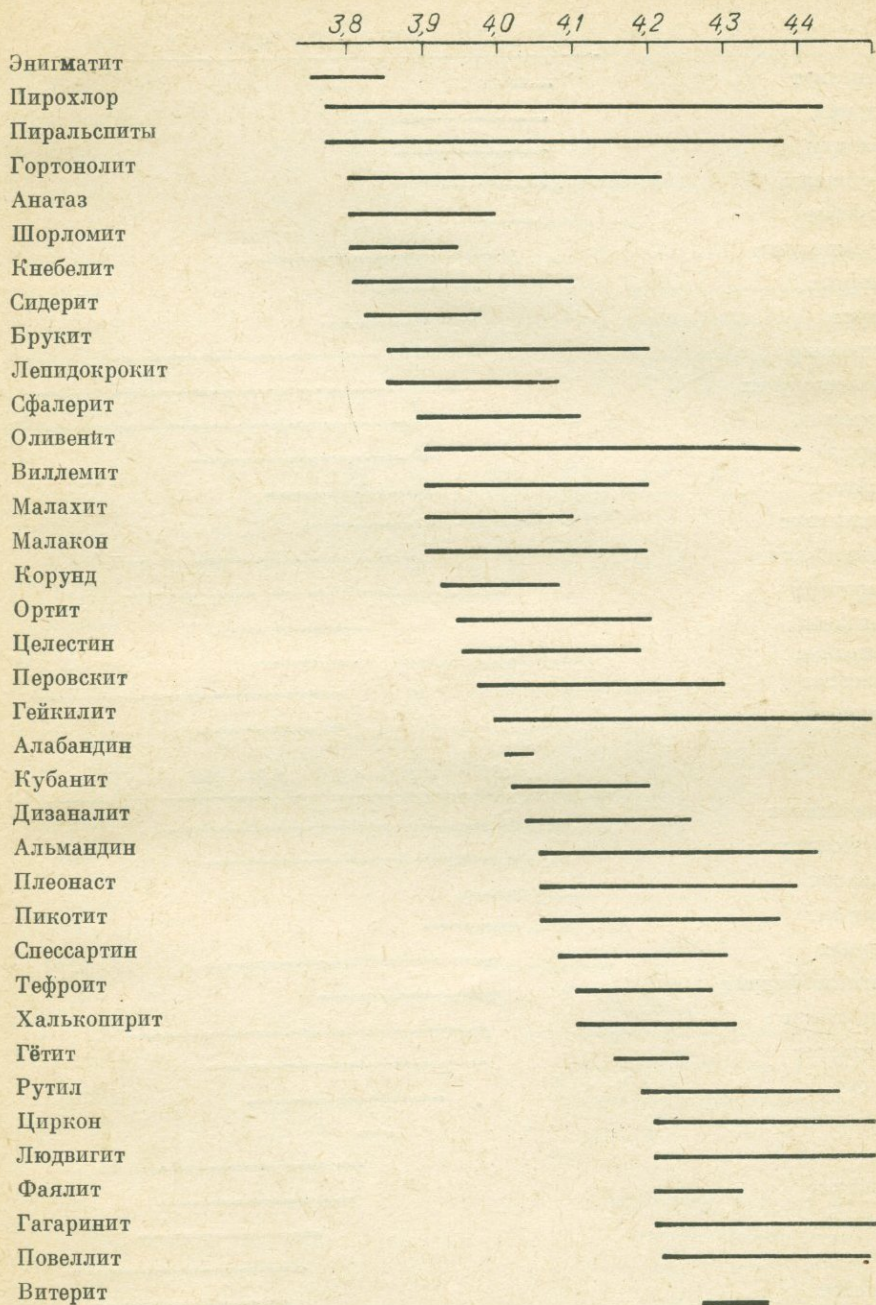


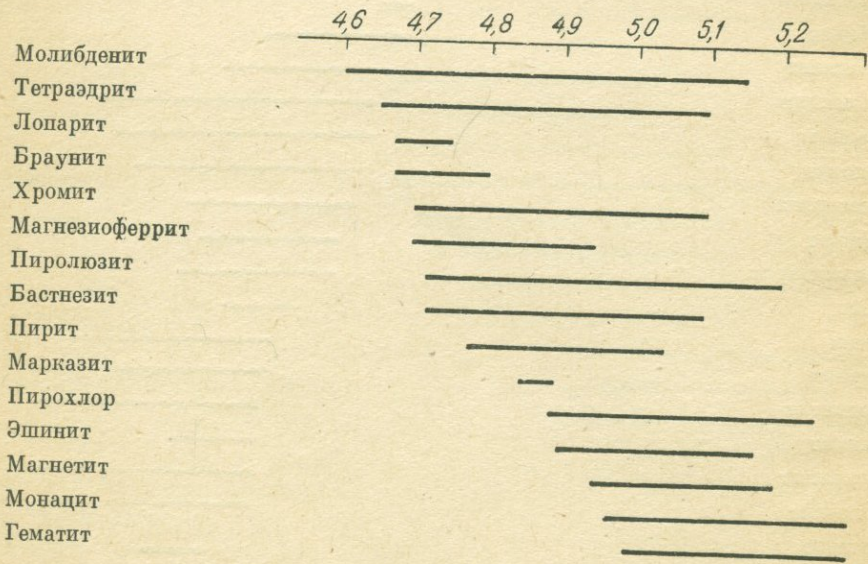
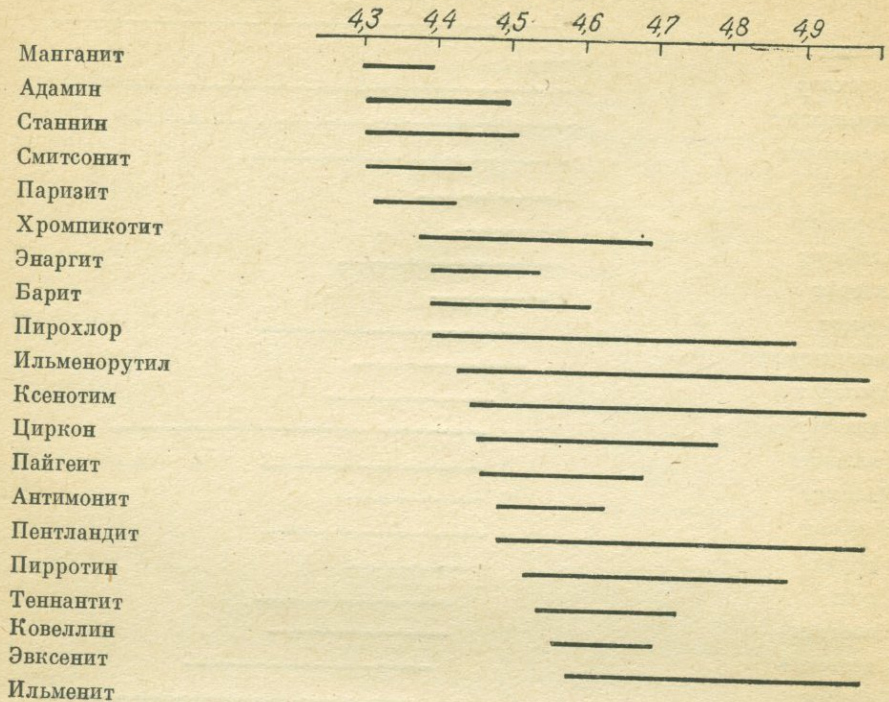


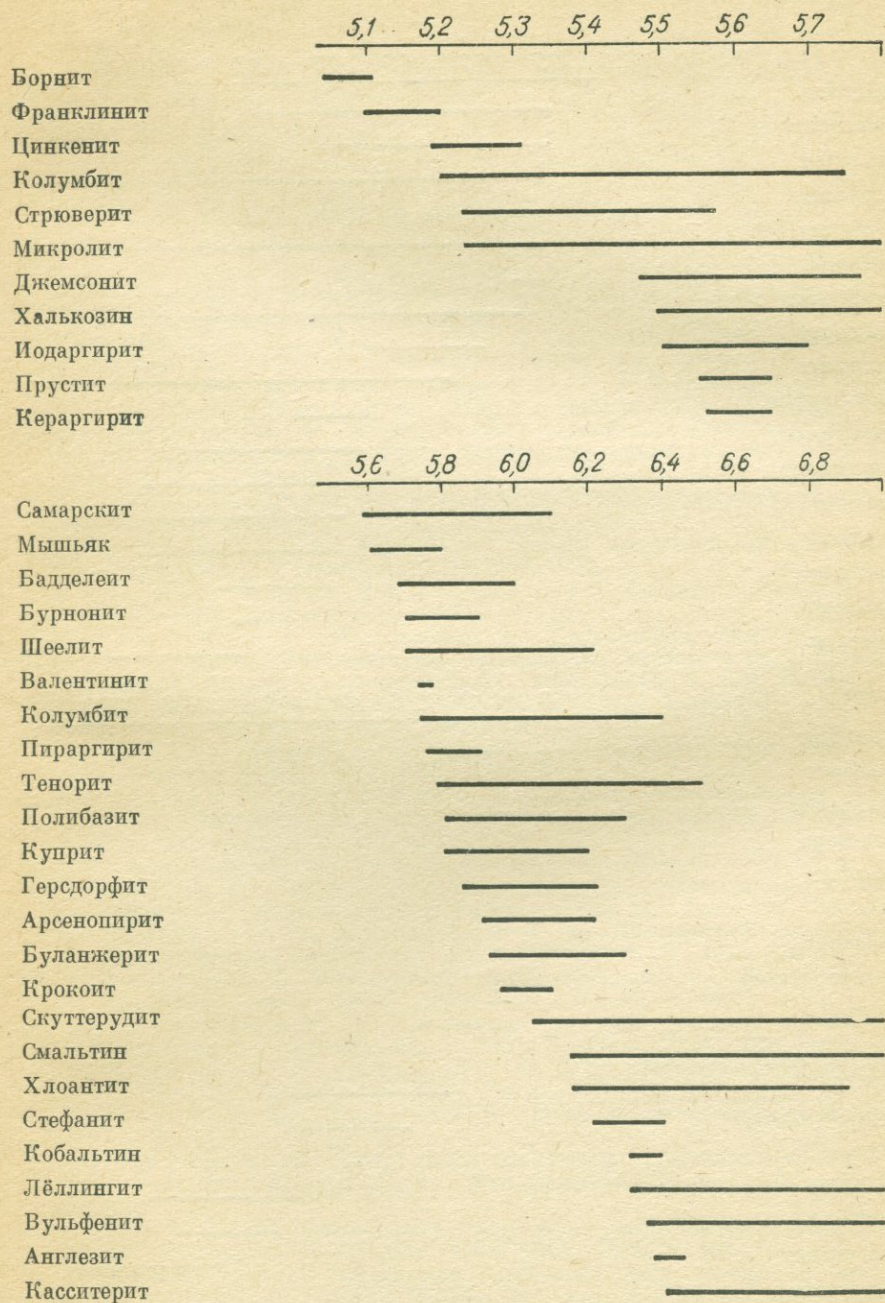


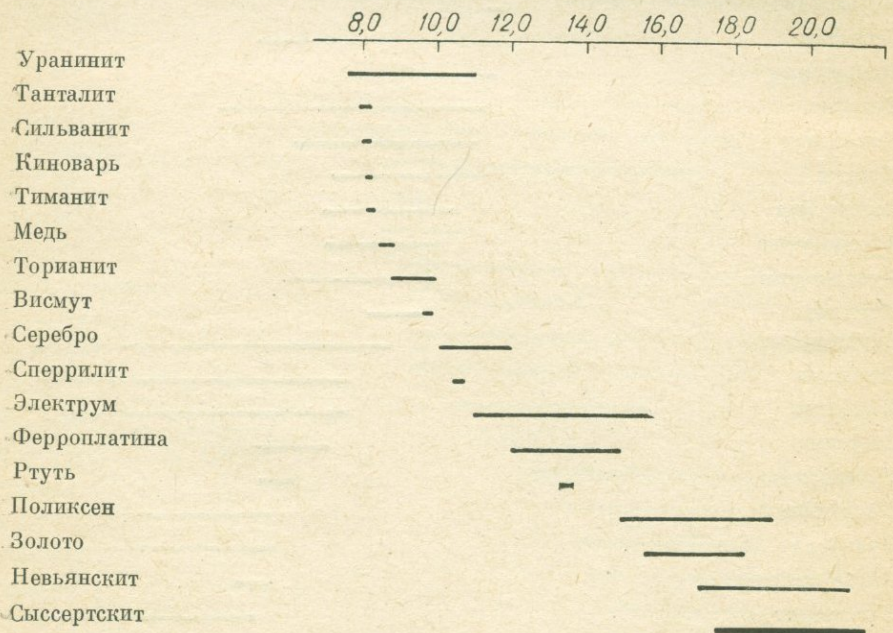
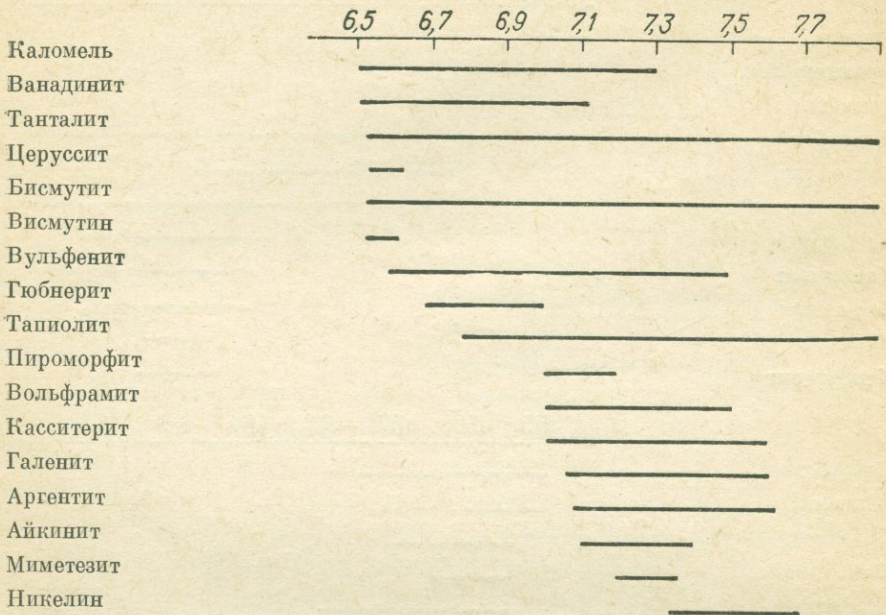












СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Г. В. Диагностика минералов групп шеелита, вольфенита, вольфрамита. — «Минеральн. сырьё», вып. 12. М., «Недра», 1966, с. 85—105. (Всесоюз. ин-т минеральн. сырья).
2. Бадиков В. В., Кляхин В. А. Повышение точности определения плотности минералов пикнометрическим методом. — В кн.: Материалы по генетическ. и эксперимент. минералогии. Т. 6. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 274—276. (Труды Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР).
3. Барабанов В. Ф. К вопросу об определении состава вольфрамита по его удельному весу. — «Вестн. Ленингр. гос. ун-та», сер. геол. и геогр., 1960, № 12, с. 269—273.
4. Беклемишев А. В. Меры и единицы физических величин. М., Физматгиз, 1963. 294 с.
5. Бергер Г. С., Ефимов И. А. Методы выделения мономинеральных фракций. М., Госгеолтехиздат, 1963. 202 с.
6. Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. М., ИЛ, 1949. 304 с.
7. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолгиздат, 1950. 956 с.
8. Бодан А. Н. Экспресс-метод определения удельного веса жидких и твердых веществ. — «Заводск. лаб.», 1964, № 11, с. 1368—1369.
9. Бонштедт Э. М. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях. М., Изд-во АН СССР, 1939. 56 с.
10. Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1951. 128 с.
11. Борнеман-Старынкевич И. Д. Об учете замечаний КНМ при публикации статей по новым минералам. — «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1973, вып. 4, с. 460—463.
12. Булах А. Г. Расчет формул минералов. М., «Недра», 1964. 132 с.
13. Булах А. Г. Введение поправок на примесь в измеренный удельный вес минерала. — «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1973, вып. 3, с. 364—366.
14. Варварин Г. Б., Филиппов Е. М. Плотностной гамма-гамма-метод в геофизике. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1972. 230 с.
15. Варлаков А. С. Иммерсионный метод определения удельного веса. — «Труды Свердл. горн. ин-та», 1968, вып. 53, с. 113—115.
16. Василевский М. М. Определение удельного веса твердых тел по микронавескам. — «Заводск. лаб.», 1960, № 10, с. 2058—2060.
17. Венецкий И. Г., Кильдишев Г. С. Основы математической статистики. М., Госстатиздат, 1963. 308 с.
18. Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953. 562 с.
19. Глаголев А. А. Новый метод определения удельного веса твердых тел. — «Труды Каз. науч.-исслед. ин-та минеральн. сырья», 1961, вып. 6, с. 126—127.
20. Греков П. Н. Определение кажущегося удельного веса мелких кусковых материалов. — «Заводск. лаб.», 1964, № 4, с. 467.
21. Гриваков А. Г. Определение удельного веса минералов микрообъемным методом. — В кн.: Полезн. ископаемые Украины. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 245—246.

22. Давидич С. И., Еременко Г. К. Методика работы с жидкостью Клеричи повышенного удельного веса. — «Разведка и охрана недр», 1964, № 9, с. 88—92.
23. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1—5. М., «Мир», 1965—1966. 1984 с.
24. Единицы измерения и обозначения физико-технических величин. М., «Недра», 1966. 512 с. Авт.: Н. В. Калашников, Л. Р. Стоцкий, Н. П. Добрынина и др.
25. Ерофеева Е. А. Методика определения удельного веса минералов по скорости падения минеральных частиц в вязкой среде. — «Разведка и охрана недр», 1959, № 2, с. 15—25.
26. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., «Наука», 1968. 96 с.
27. Золотухин В. В. К вопросу об определении удельного веса пикнометрическим методом. — «Минералог. сб.», 1954, № 8, с. 349—350. (Львов. геол. об-во).
28. Измерение массы, объема и плотности. М., Изд-во стандартов, 1972. 624 с. Авт.: С. И. Гаузер, С. С. Кивилис, А. П. Осокина, А. Н. Павловский.
29. Ильинский Г. А. Минералогия щелочных интрузий Туркестано-Алая. Л., Изд-во ЛГУ, 1970. 166 с.
30. Искандеров Э. Определение удельных весов минералов из малых навесок микрообъемным методом. — «Узб. геол. ж.», 1969, № 6, с. 67—68.
31. Кайзер С. А., Фастрицкий Ю. А. Определение удельного веса амфибол-асбестов по методу Глаголева. — «Труды Каз. науч.-исслед. ин-та минерал. флоры», 1961, вып. 6, с. 128—133.
32. Кац М. Я. Флотационный метод измерения удельного веса отдельных зерен минералов. — «Изв. АН СССР», сер. геол., 1960, № 10, с. 96—105.
33. Кац М. Я. Новые методы исследования минералов по их удельным весам. — В кн.: Физ. методы исслед. осадочн. пород и минералов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 151—163.
34. Кац М. Я. Разброс ряда статистических характеристик плотности природных кварцев. — «Литология и полезн. ископаемые», 1966, № 3, с. 139—142.
35. Кац М. Я. Различные типы гравитационных градиентных трубок. (К использованию в минералогии). — «Литология и полезн. ископаемые», 1966, № 5, с. 142—147.
36. Кац М. Я. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. М., «Наука», 1966. 168 с. (Труды Геол. ин-та АН СССР, вып. 158).
37. Кац М. Я., Баранов В. В. Градиентная трубка без ультратермостатов и перспективы ее использования в минералогических исследованиях. — «Изв. АН СССР», сер. геол., 1963, № 9, с. 93—98.
38. Кац М. Я., Беляева Л. В. Некоторые физико-химические константы тяжелых жидкостей, используемых при исследовании минералов. — «Изв. АН СССР», сер. геол., 1962, № 3, с. 100—113.
39. Кац М. Я., Шутов В. Д. Удельный вес обломочных зерен кварца и его использование в качестве корреляционного признака песчаных пород. — «Литология и полезн. ископаемые», 1963, № 1, с. 143—152.
40. Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А. К методике изучения распределения минералов рыхлых осадочных пород по плотности. — «Литология и полезн. ископаемые», 1967, № 5, с. 178—179.
41. Кивилис С. С. О стандартах на методы измерения плотности. — «Стандартизация», 1957, № 1, с. 66—67.
42. Кивилис С. С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел. М., Стандартгиз, 1959. 190 с.
43. Кириллин В. А., Шейншлин А. Е. Исследования термодинамических свойств веществ. М., Госэнергоиздат, 1963. 560 с.
44. Кляхин В. А., Бадиков В. В. Об определении плотности тяжелых минералов пикнометрическим методом. — «Труды Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР», 1965, вып. 31, с. 303—313.

45. Кляхин В. А., Якушев В. Г. Определение плотности минералов из микронавесок методом Руденко и Васильевского. — В кн.: Материалы по генетическ. и эксперимент. минералогии. Т. 5. Новосибирск, «Наука», 1967, с. 280—283. (Труды Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР).
46. Кобранова В. Н., Лепарская Н. Д. Определение физических свойств горных пород. М., Гостоптехиздат, 1957. 160 с.
47. Комаров С. Г. Определение пористости пород по удельному сопротивлению. — «Прикладн. геофизика», 1956, вып. 14, с. 129—155.
48. Константинов Б. П., Рыский Г. Я. Флотационный метод измерения коэффициентов объемного расширения кристаллов. — «Докл. АН СССР», 1956, т. 108, № 3, с. 455—457.
49. Копченова Е. В. Минералогический анализ шлихов. М., Госгеол-издат, 1951. 208 с.
50. Котельников Р. Б., Самсонов Г. В. Микроикнометр для определения плотности малых количеств веществ. — «Заводск. лаб.», 1955, № 3, с. 375.
51. Кошкин Н. И., Ширкевич М. Г. Справочник по элементарной физике. М., «Наука», 1964. 246 с.
52. Кравцов Я. М., Провоторов В. Н., Сарсадских Н. Н. Определение удельного веса минералов в единичных зернах. — В кн.: Материалы по изучению алмазов и алмазоносн. р-нов СССР. Л., «Недра», 1960, с. 183—187. (Труды Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та, вып. 40).
53. Кухаренко А. А. Минералогия россыпей. М., Госгеолтехиздат, 1961. 318 с.
54. Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., «Недра», 1965. 464 с.
55. Лебедева С. И., Прохорова Г. Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов из микронавески. — «Труды Ин-та минералог., геохимии и кристаллохимии редких элементов», 1963, вып. 18, с. 133—138.
56. Летников Ф. А., Кац М. Я., Красильникова А. В. О вариации плотности кварца из пород различного генезиса. — «Бюл. вулканолог. станций», 1967, № 43, с. 63—67.
57. Ломтадзе В. Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород. Л., «Недра», 1972. 312 с.
58. Мамиконова Л. К. Выбор параметров прибора для измерения объема минерального скелета образцов горных пород. — «Изв. вузов. Нефть и газ», 1970, № 3, с. 97—101.
59. Минералы. Справочник. Под ред. Ф. В. Чухрова. Т. 1—3. М., Изд-во АН СССР, 1960—1972. 2810 с.
60. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., «Наука», 1971. 576 с.
61. Михайкин В. И. Определение удельного веса минералов методом гидростатического взвешивания из малых навесок. — «Научн. труды Ин-та редкометаллическ. пром-сти», 1961, т. 3, с. 278—282.
62. Определение удельного веса из микронавесок. — В кн.: Методическ. минералог. исслед. М., «Наука», 1971, с. 17—20. Авт.: Г. В. Серебряков, П. В. Кулькин, Ю. А. Фастрицкий, С. А. Кайзер.
63. Перельман В. И. Краткий справочник химика. М., Госхимиздат, 1963. 620 с.
64. Петрачков Ф. А. Определение объемного веса пористых горных пород методом листового парафинирования. — «Разведка и охрана недр», 1959, № 11, с. 53—54.
65. Петров В. П. Определение удельного веса минеральных зерен в микроскопических препаратах. — В кн.: Акад. Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М., Изд-во АН СССР, 1946, с. 642—645.
66. Петров В. П. Иммерсионный метод определения удельного веса. — В кн.: Определение прозрачных минералов под микроскопом. М., «Недра», 1965, с. 440—448.

67. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966. 548 с.
68. Подбельский Г. Н. Цельнометаллические пикнометры. — «Заводск. лаб.», 1953, № 9, с. 1105—1106.
69. Руденко Н. И., Василевский М. М. Упрощенный способ определения удельных весов минералов. — «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1957, вып. 1, с. 131—134.
70. Система минералогии. Т. 1—2. М., ИЛ, 1950—1954. 2388 с. Авт.: Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, Ч. Пэлач и др.
71. Скиннер Б. Дж. Тепловое расширение. — В кн.: Справочник физ. констант горн. пород. М., «Мир», 1969, с. 79—99.
72. Справочник химика Т. 1. М., «Химия», 1966. 1070 с.
73. Субботина Е. П. Сборник физических констант и параметров. Л., Изд-во ЛГУ, 1967. 148 с.
74. Татарников А. А. Определение объемного веса руд по ослаблению гамма-лучей. — «Разведка и охрана недр», 1957, № 4, с. 58—60.
75. Татарский В. Б. Определение номера плагиоклаза иммерсионным методом. — «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1956, вып. 2, с. 158—162.
76. Тимофеев А. А. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях с помощью небольшого капиллярного сосуда. — «Сов. геология», 1944, № 3, с. 82—83.
77. Грёгер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. М., Госгеолтехиздат, 1958. 186 с.
78. Гурубинер И. К., Иппиц М. Д. Техника измерения плотности. М., Машгиз, 1949. 126 с.
79. Удельный вес минералов и методы его определения. — В кн.: Современ. методы минералог. исслед. Ч. 2. М., «Недра», 1969, с. 77—99. Авт.: О. В. Щербак, В. Н. Карюкина, Г. А. Сидоренко, М. Я. Кац.
80. Урбах В. Ю. Математическая статистика для биологов и медиков. М., Изд-во АН СССР, 1963. 324 с.
81. Федоров С. С. Установка для определения удельного веса порошкообразных веществ. — «Заводск. лаб.», 1955, № 10, с. 1253—1254.
82. Филин А. М. Определение объемных весов руд в зависимости от содержания рудных компонентов. — «Разведка и охрана недр», 1963, № 4, с. 15—20.
83. Филиппов Е. М., Кузнецов Г. А. Определение плотностей горных пород и руд в обнажениях и горных выработках с помощью метода рассеянного гамма-излучения. — «Разведка и охрана недр», 1959, № 9, с. 38—40.
84. Шубникова О. М. Список минералов по удельному весу. — В кн.: Спутник геохимика и минералога. М., Изд-во АН СССР, 1937, с. 328—340.
85. Щербак О. В., Карюкина В. Н. Поплавок для экспрессного определения удельных весов жидкостей и минералов. — «Бюл. науч.-техн. информ. Гос. геол. ком. СССР», № 6 (50), 1963, с. 80—83. (Всесоюз. науч.-исслед. ин-т минеральн. сырья).
86. Эшпулатов Я. С. Определение удельных весов минералов микрообъемным методом. — «Узб. геол. ж.», 1960, № 5, с. 89—90.
87. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. М., «Наука», 1964. 848 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| Плотность минералов и методы ее определения | 5 |
| Плотность как физическое свойство минералов | — |
| Плотность и удельный вес, единицы измерения | 9 |
| Краткий обзор методов определения плотности | 12 |
| Поправки на условия определения плотности | 17 |
| Гидростатическое взвешивание | 22 |
| Общая схема вычисления плотности | — |
| Подготовка материала и оборудования | 23 |
| Методика взвешивания | 26 |
| Расчет значений плотности | 28 |
| Погрешности измерений | 30 |
| Оценка результатов измерений | 33 |
| Разновидности метода | 36 |
| Пикнометрический метод | 38 |
| Типы пикнометров и контроль их качества | — |
| Определение констант пикнометра | 41 |
| Взвешивание пикнометра с минералом | 44 |
| Расчет значений плотности | 47 |
| Применение органических жидкостей | 52 |
| Повышение точности измерений | 54 |
| Объемные методы | 57 |
| Измерение объема пробы в объемомерах | — |
| Метод микробюреток | 59 |
| Определение объемной массы и пористости пород | 64 |
| Определение плотности минералов в тяжелых жидкостях | 67 |
| Оценка плотности минералов по их перемещению в жидкостях | — |
| Определение плотности минералов в микрообъемах жидкости | 68 |
| Подготовка жидкостей | 69 |
| Способ уравнивания в тяжелой жидкости | 71 |
| Уравнивание тяжелых минералов (способ поплавок) | 74 |
| Расчет значений плотности при наличии примеси в пробе | 75 |
| Метод термоградиентной трубки | 78 |
| Принцип действия и типы трубок | 79 |
| Методика работы | 82 |
| Точность измерений и возможности метода | 85 |
| Определение плотности жидкостей | 89 |
| Метод взвешивания груза | — |
| Гидростатические весы (весы Вестфала) | 91 |
| Рефрактометрический метод | 95 |
| Прочие методы | 98 |
| П р и л о ж е н и я: I. Плотность чистой воды, свободной от воздуха | 102 |
| II. Коэффициенты объемного расширения минералов | 103 |
| III. Свойства жидкостей, применяемых при определении плотности минералов | 104 |
| IV. Плотность минералов (г/см ³) | 105 |
| Список литературы | 115 |

ГЕОРГИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ИЛЬИНСКИЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ

Редактор издательства *Л. Г. Ермолаева*
Обложка художника *Ю. И. Прошлецова*
Техн. редактор *А. Б. Яцуржинская*
Корректор *Л. И. Зайцева*

Сдано в набор 21/VIII 1974 г.
Подписано в печать 19/XII 1974 г.
М-26197. Формат 60 × 90 1/16. Бумага тип. № 2.
Печ. л. 71/2. Уч.-изд. л. 8,29. Тираж 7000 экз.
Заказ № 1198/217. Цена 41 коп.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.
193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский проспект, 91.

41 коп.

1218

• НЕДРА •