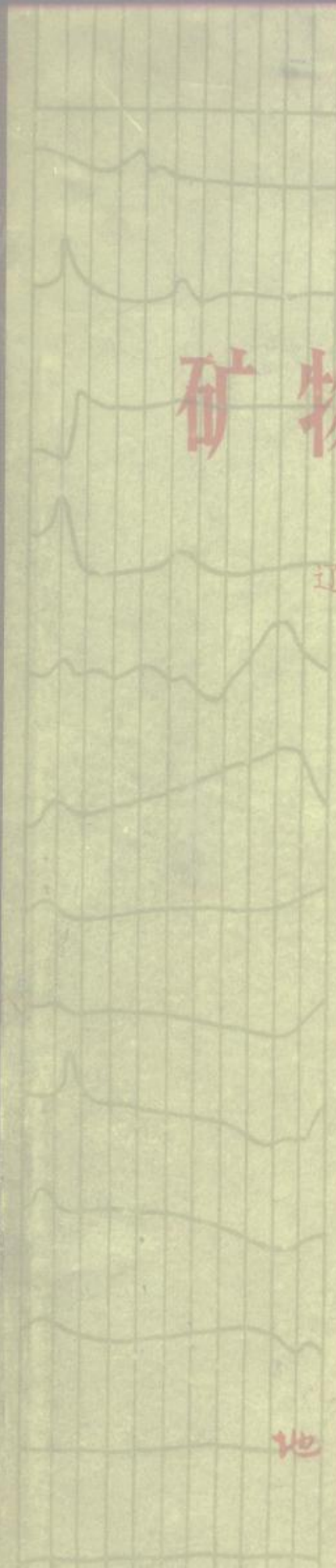




矿物差热分析

辽宁省地质局中心实验室

地质出版社

矿物差热分析

辽宁省地质局中心实验室编

地质出版社

矿物差热分析
辽宁省地质局中心实验室 编

★

地质局书刊编辑室编辑
地质出版社出版
地质印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

★

1975年4月北京第一版·1975年4月北京第一次印刷
印数 1—5,400 册·定价 2.10元
统一书号：15038·新74

毛主席语录

人类的历史，就是一个不断地从必然王国向自由王国发展的历史。这个历史永远不会完结。在有阶级存在的社会内，阶级斗争不会完结。在无阶级存在的社会内，新与旧、正确与错误之间的斗争永远不会完结。在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

前 言

差热分析是矿物鉴定的重要手段之一。随着我国社会主义经济建设的迅速发展,进一步研究和发展这种测试技术愈感重要,但目前国内尚无完整的资料。为便于工作,我们在实践的基础上,积累并搜集了 950 多个矿物近 2600 余条热分析曲线,试编了这本《矿物差热分析》,供有关部门和热分析工作者参考。

书中所列各矿物的热分析曲线均按统一规格缩放,且尽可能附有每个矿物的分子式,以利对比判读。

本书所用矿物命名,基本上以《英汉综合地质学词汇》为依据,并附有中、英、俄文索引,以便查阅。

由于水平有限,错误之处,敬希指正。

31372

目 录

一、差热分析仪的基本原理.....	1
二、差热分析 的应用.....	6
三、矿物差热分析的定量.....	8
四、对差热分析中 几个问题的探讨.....	18
五、差热分析曲线图谱.....	23
(一) 卤化物.....	23
(二) 硝酸盐.....	26
(三) 砷酸盐.....	26
(四) 钼酸盐.....	30
(五) 钨酸盐.....	30
(六) 钼酸盐.....	31
(七) 磷酸盐.....	32
(八) 硼酸盐.....	41
(九) 碳酸盐.....	49
(十) 硫化物及硫酸盐.....	69
1. 硫化物.....	69
2. 硫酸盐.....	70
(十一) 氧化物及氢氧化物.....	86
(十二) 硅酸盐.....	127
1. 一些钙镁铝硅酸盐及铌钽钛铀硅酸盐.....	127
2. 沸石类.....	145
3. 角闪石类.....	150
4. 角闪石-石棉	152
5. 滑石和叶蜡石.....	156
6. 蛇纹石类.....	158
7. 绿泥石类.....	170
8. 海泡石类和山软木类.....	180
9. 云母类.....	183
10. 水云母及其相似矿物.....	194
11. 海绿石类.....	197
12. 水黑云母类及蛭石类.....	198
13. 粘土矿物.....	201

六、索引..... 236

 (一) 中文索引..... 236

 (二) 英文索引..... 265

 (三) 俄文索引..... 299

主要参考文献 334

一、差热分析仪的基本原理

由物理学得知，在金属中存在着许多的自由电子。这些电子能够在金属离子构成的晶体点阵里自由移动，即作不规则的热运动。在通常的温度下，电子虽然作热运动，却不会从金属中逸出。电子要从金属中逸出，就得消耗一定的功，这个功叫做逸出功。

当两种金属接触的时候，作不规则热运动的电子将从一种金属转移到另一种金属中去。假定有两种金属 A 和 B ，并假定电子从金属 A 中逸出的功大于由金属 B 中逸出的功，即 $V_A > V_B$ 。在这种情况下，电子就会从金属 B 中逸出而转移到金属 A 中。这就使金属 A 中有过多的电子，而金属 B 中的电子缺少，结果使金属 A 带负电，而金属 B 带正电。这样在两金属间就发生电位差 V'_{AB} 。由于电位 V'_{AB} 的存在，就出现一个电场。这电场阻止电子继续迁移到金属 A 中。当电位差 V'_{AB} 等于 V_B 与 V_A 之差，即：

$$V'_{AB} = V_B - V_A$$

时，金属 A 和金属 B 间的电子流达到动力平衡。

由此可知，两种金属间逸出功的不同，而使金属 A 和金属 B 间产生电位差。

在两种金属中，自由电子的数目 n_{0A} 和 n_{0B} 是不相等的，设 $n_{0A} > n_{0B}$ ，由于这种原因，从金属 A 中逸出的电子将多于由金属 B 中逸出的电子。结果金属 A 和 B 间又产生一电位差 V''_{AB} ，由理论上的计算证明：

$$V''_{AB} = \frac{KT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}$$

式中： K 为玻耳兹曼常数。

e 为电子的电荷。

T 为金属的绝对温度。

因此，金属 A 和 B 间的接触电位差 V_{AB} 等于 V'_{AB} 与 V''_{AB} 的代数和：

$$V_{AB} = V'_{AB} + V''_{AB}$$

因为

$$V'_{AB} = V_B - V_A.$$

所以

$$V_{AB} = V_B - V_A + \frac{KT}{e} \ln \frac{n_{OA}}{n_{OB}}.$$

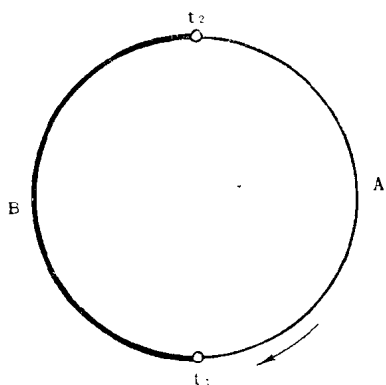


图 1

综上所述，由于不同金属的逸出功的不同，以及不同金属单体内的自由电子数目的不同，而产生了接触电位差。

当将两种不同的金属A和B焊接在一起，组成一个环状闭合电路（如图1）。并且两焊接点的温度分别为 t_1 和 t_2 ，而 $t_1 \neq t_2$ 时，则在闭合电路内就有电动势产生，其电动势 E_{AB} 为全部电位跃变之和：

生，其电动势 E_{AB} 为全部电位跃变之和：

$$E_{AB} = V_{AB} + V_{BA}$$

$$= V_B - V_A + \frac{Kt_1}{e} \ln \frac{n_{OA}}{n_{OB}} + V_A - V_B + \frac{Kt_2}{e} \ln \frac{n_{OB}}{n_{OA}},$$

$$E_{AB} = \frac{K}{e} (t_1 - t_2) \ln \frac{n_{OA}}{n_{OB}}.$$

由此式看出，当两种不同的金属焊接在一起，两接触点的温度 $t_1 \neq t_2$ 时，在闭合电路内就有温差电动势 E_{AB} 产生，及电动势之大小，与温度差 $t_1 - t_2$ 成正比。

今设 t_0 、 t 为金属A和金属B两焊接点的温度，则：

$$E_{AB}(t_0, t) = f^{(t)} - f^{(t_0)}$$

当焊接点 t_0 端之温度保持不变时，

$$E_{AB}(t_0, t) = f^{(t)} - C = \varphi^{(t)}.$$

由方程 $E_{AB} = \varphi^{(t)}$ 可得出下述结论：

1. 温差电动势是温度的函数。
2. 当 $\varphi^{(t)} = 0$ 时，则无温差电动势产生，在差热曲线上表示为基线。
3. 当 $\varphi^{(t)} = K$ ，且 $K > 0$ ，在差热曲线上表现为放热效应。

4. 当 $\varphi^{(r)} = K$, $K < 0$, 在差热曲线上表现为吸热效应。

5. 当 $\varphi^{(r)} = \infty$, 一般被解释为爆发式的热反应 (例如被加热物质的骤然氧化)。

依据上述原理, 将检流计接于这个闭合电路内 (如图 2), 当两焊接点温度 $t_1 \neq t_2$, 且 A 、 B 两金属环内存有温度梯度时, 闭合电路内即有电流流动、检流计便发生偏转。

为便于实验工作, 我们把金属环改变一下形状, 构成差热电偶形式, 如图 3:

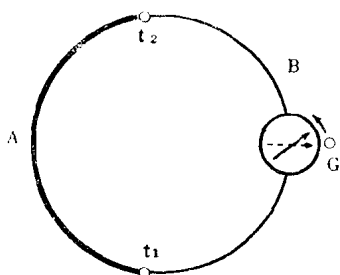


图 2

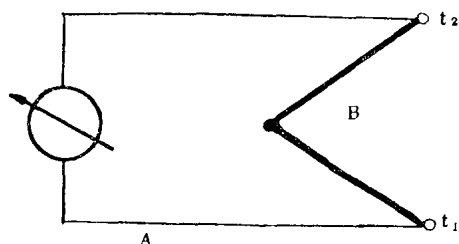


图 3

具体做法是这样: 构成差热电偶的材料为镍铬合金或铂铑合金, 较常用的为铂铑合金热电偶。取直径相同、长度相等的铂丝两根, 取直径与铂丝相等而长度适中的铂—铑合金丝一段, 在弧光焰上, 将铂—铑合金丝的两端分别焊接于两根铂丝上, 这样就制成了铂—铂铑差热电偶。如图 4 所示。

我们将一种在加热过程中, 其结构不产生分解、相变和破坏的物质称为中性体, 将中性体装在容器内, 置于差热电偶的一端; 而将

等量的被测物质装于同一规格的容器内, 置于差热电偶另一端。再将这装有样品和中性体的差热电偶置于电炉内升温, 通过适当的工作机构, 就得出被测物质的差热曲线。

假设执行机构采用的是原始型检流计照像式。通过狭缝而得到

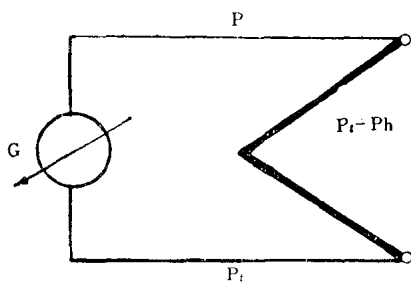


图 4

的点光源，射到检流计的小镜上，并由小镜反射到相纸上，而这相纸装于圆筒形照像盒内，在同步马达带动下每90分钟转一周，如图5所示。

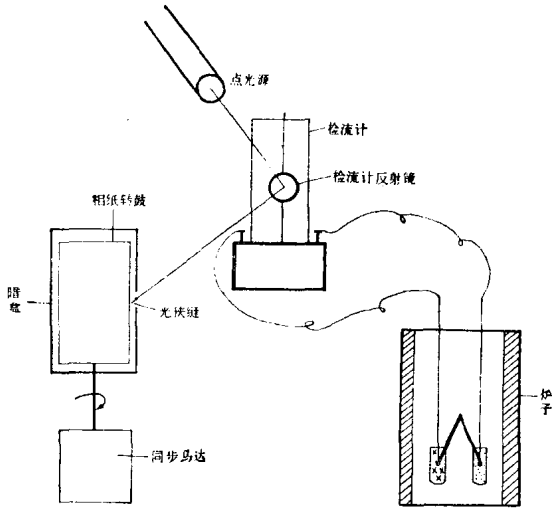


图 5

在实验过程中，基于以下四点原因将得到如下曲线：

1. 因同步马达带动相纸转鼓转动，实际上在整个实验中，就等于相纸在做等速移动；

2. 在电炉内，当被测物没有热反映时，则 T_1 和 T_2 两点温度相等，即 $T_1 = T_2$ ，金属环 A 和 B 同处于一个发热体中，没有温度梯度，因此在闭合电路内 $\varphi(t) = 0$ ，没有电动势存在，亦即没有电流流动。因而检流计不发生偏转。这样在相纸上光点的轨迹是个直线；

3. 如果被测物质排出吸附水、分解或结构破坏等，在电炉升温过程中，因被测物端吸热而降低温度；在中性体端没有分解、结构破坏和排出吸附水，不吸收热量，温度持续上升，这样在焊接点处， $T_1 \neq T_2$ 即 $\varphi(t) = K$ ， $K < 0$ ，在闭合电路内，就有电动势存在，亦即产生了电流，因此检流计小镜发生偏转。假设偏向左侧，随着吸附水排出过程的结束，而 T_1 逐渐趋近于 T_2 ，光点则向右偏转。当 $T_1 = T_2$ 光点回到原来基线上，这样就完成了一个吸热过

程, 形成一个吸热谷, 如图 6 所示:

4. 如果被测物质, 在加热过程中, 有氧化、相的转变或有新物质形成时, 则在晶格内部放出能量, 在被测物端温度升高, 而中性体端没有能量放出, 这样 $T_1 \neq T_2$ 即 $\varphi^{(1)} = K$, $K > 0$, 在闭合电路内有电动势存在, 因此产生了电流。使检流计的小镜向相反方向偏转。随着放热过程的结束, 而光点又回到原来的基线位置, 形成了一个热峰, 如图 7 所示:

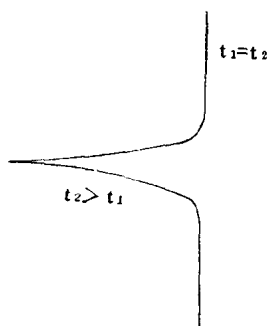


图 6

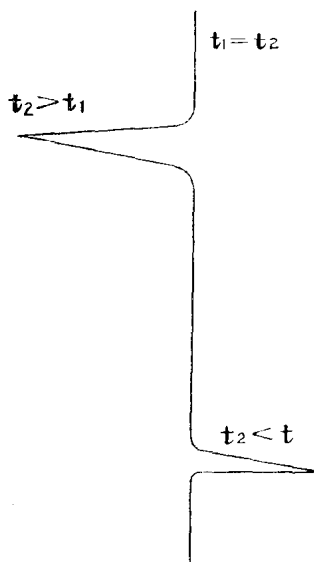


图 7

毛主席教导我们: “有比较才能鉴别。”^[1] 从上所述, 不难看出中性体在热分析过程中, 就起着与被测物质的比较作用。毛主席又教导说: “事物发展的根本原因, 不是在事物的外部而是在事物的内部, 在于事物内部的矛盾性。”^[2] 由于物质内部结构和构造的不同, 各种物质在加热过程中吸热和放热的温度点也不相同, 这样差热分析就被应用于区分和鉴别物质了。

上面谈到的是差热电偶, 能显示物质在加热过程中的吸热和放热反应。但热反应的温度却无法表示, 为了表明物质反应温度, 还要制成一组热电偶。其制法是取长度适中, 直径相等的铂丝及铂铑

[1] 《在中国共产党全国宣传工作会议上的讲话》《毛泽东选集》(1957年3月12日)

[2] 《矛盾论》《毛泽东选集》(1937年8月)

合金丝各一根，并将其任意的两端点焊接在一起，这样就制成了热电偶如图 8 所示。再将其接入高温计上，随炉温的升高其电动势也随之加大。这样即可用来标志和记录电炉加热的温度。因热电偶也安放于置有中性体的样品槽内，与差热电偶处于同一电炉内，所以高温计所指示的温度即等于被测物在炉内的温度。从而，被测物放热效应的温度可由高温计直接指示出来。

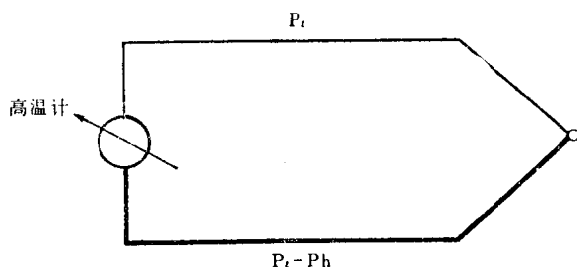


图 8

上述原始照相式的差热分析仪因自动化程度低，灵敏度差等原因，而逐渐被电子放大装置的自动记录式差热分析仪所代替。有的还附有热天称装置，同时可测出被测物的失重曲线，用起来比较方便，结果可靠。但基本原理还是一样的。前者是把热电流通过灵敏度为 $10^{-9} A$ 的检流计，变成机械能，使检流计小镜偏转，而造成光点在照相纸上的移动，记录差热曲线；后者是通过电子放大器把微弱的热电压放大，最后通过伺服马达转化为机械能，带动记录笔，记录差热曲线。其结果基本一致。

二、差热分析的应用

自从根据差热分析原理制成差热分析仪以来，差热分析仪广泛地被应用于各生产部门和科研部门，作为一种独立方法或为其他方法的辅助手段，解决一些实际问题。因此，差热分析工作已成为一些工作部门不可缺少的实验手段。

应用差热分析研究矿物的原理：

矿物在加热过程中，矿物成分和晶体结构将发生变化，其主要变化有：

1. **失水**：在一些矿物中，有的含有吸附水、有的含有沸石水 (H_2O)，有的含有结构水 (OH)，有的兼而有之。当矿物在被加热过程中，在不同的温度范围内，逐渐排出水，在较高的温度下，矿物失去结构水。随着矿物的不同，则失水温度也不一样。因此差热分析能用来鉴别含水的矿物。

2. **变价元素的氧化**：某些矿物含有变价元素，在加热过程中，由低价元素变为高价元素而放出热量。变价元素不同，则氧化温度点也不一致。例如 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} 在 $340-450^\circ\text{C}$ 之间就伴随着放热效应发生。

3. **二氧化碳和二氧化硫的逸出**：碳酸盐和硫酸盐矿物的化学成分中含有 CO_2 和 SO_2 ，在加热过程中，碳酸盐和硫酸盐在一定的温度范围内，失去 CO_2 和 SO_2 。例如 $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{加热}} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ 。不同的碳酸盐和硫酸盐失去 CO_2 和 SO_2 的温度点也不一样，因此差热分析法又可用于鉴定碳酸盐和硫酸盐。

4. **非晶质矿物的重结晶**：有些矿物在自然界中由于外界条件与其生成条件的差异，这样就由晶态变为非晶态（也称非晶化），如铌、钽酸盐等。而在加热过程中，这些矿物再由非晶态放出能量变为结晶态，通称为重结晶。也有的矿物在加热过程中失去结构水，晶格破坏而变成非晶态，例如高岭石在 $550-650^\circ\text{C}$ 之间，晶格受到破坏而变成非晶态；而在加热到 $950-1050^\circ\text{C}$ 之间，又重新结晶。所有这些矿物，由于结晶构造的不同，而重结晶的温度点也有很大差异。因此，这个温度差可用来鉴别非晶化的矿物。

5. **矿物的相变**：有的矿物具有同质多相的变化，在加热过程中，可由一个晶系转化为另一个晶系。因此，可用差热分析配合 X—射线及晶体光学方法来研究矿物的多相变化，用于鉴定矿物。

差热分析法在地质部门成为鉴定矿物不可缺少的手段之一。尤其是对鉴定下列矿物有它的独到之处。

1. **粘土矿物**：粘土矿物颗粒微细，利用光学显微镜观察，很难辨认，且粘土矿物化学成分相近，用化学分析方法也难以区分；又因粘土矿物在晶格构造上都很相近，这样就使晶体 X—射线粉晶照相面间距相近似，线条强度弥散而微弱，此外，有的成非晶质状态存在。由于这些原因，多用差热分析来研究这类矿物。因为各种粘土矿物的热效应点的温度不同，所以能很好地将各种粘土矿物

加以区分。

粘土矿物也有用染色法来鉴别的，但手续繁杂，可靠性较差。电子显微镜对鉴定粘土矿物效果较好，但仪器较贵重，一般单位尚无此设备，故差热分析法应用较为普遍。

2. **碳酸盐类矿物**：碳酸盐类矿物在显微镜下因重曲折率高，光性相同以及折光率不好判断等原因，所以不易区分。但在热分析曲线上不同矿物逸出 CO_2 的温度不同，用热分析法鉴定碳酸盐也有它独到之处。

3. **绿泥石类、蛇纹石类、硼酸盐类以及其它类矿物**：用差热分析法也是较好的方法之一。

除地质部门外，差热分析还广泛地被应用于冶金、化学、农业、陶瓷、建材工业部门和化工等部门。

三、矿物差热分析的定量

(一) 概 述

用差热分析来测定混合物中各物质含量的工作开展得较晚，大约从1935年才开始。由于差热分析定量法对某些物质的混合物有它独到之处，非化学分析和其他方法所能及，所以国内外有关这方面的研究工作较多，并在一些方面取得了比较显著的成效。

当前，在文献中推荐了很多定量方法，其形式虽然不同，但大部都是基于精确地求出矿物在差热曲线上峰（或谷）所扫过的面积，用此面积以不同的方式确定出矿物在混合物中的含量。我们在这里介绍的方法也侧重这一方面。

(二) 定量原理

差热分析定量的原理可从热力学方程式中导出。假设单一样品，在加热过程中有热效应发生，则样品变化的温度差可表示为下式：

$$\Delta Q = \frac{m \cdot \Delta H}{m_s \cdot C_s} \quad (1)$$

ΔQ ：样品变化的温度差

m : 反应样品的重量

m_s : 样品的总重量

C_s : 样品的平均比热。

计算上式时需以镍制样品台孔洞中心的温度为准。对于样品：任意两点“ a ”和“ c ”之间的热变化（这里把“ c ”当作 x ），可以组成下列简单方程式：

$$\underbrace{m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt}_{(A)} + \underbrace{g K_s \int_a^x (T_w - T_s) dt}_{(B)} = \underbrace{m_s C_s (T_s - T_0)}_{(C)} \quad (2)$$

对于中性体：

$$g K_r \int_a^x (T_w - T_r) dt = m_r C_r (T_r - T_0) \quad (3)$$

t : 时间 m : 反应样品的重量 m_s : 样品的总重量 dH : 在 dt 时间内, 样品的热变化 g : 镍制样品台的几何体积 K_s : 样品的热传导率 K_r : 中性体的热传导率 T_w : 在 $t=x$ 时镍样品台的温度 T_s : 在 $t=x$ 时样品中心的温度 T_r : 在 $t=x$ 时中性体中心的温度 T_0 : 在 $t=a$ 时样品或中性体中心的温度 C_s : 在 $t=a$ 和 $t=x$ 之间样品的平均比热 C_r : 在 $t=a$ 和 $t=x$ 之间中性体的平均比热。

方程式(2)中的(A)式说明热效应是由样品引起的。在进行热反应时, $\frac{dH}{dt}$ 为正, 表明热效应为放热反应; 当 $\frac{dH}{dt}$ 为负时为吸热效应。

方程式(2)中的(B)式表明样品吸收的热量。

(A) + (B) = (C) 说明在任意时间内“ x ”总是与差热曲线相一致的, 用于升高样品温度的总热量等于由样品块传导出的热量, 或者说减去样品块的反应热。

方程式(3)中(A)是不存在的, 这样方程式(B)导出的热量必须等于用来升高中性体温度的热量(C')。

即 $C_r = C_s + \delta C$

和 $K_r = K_s + \delta K$

由实验得知, $m_s = m_r$, 将(3)式减去(2)式则得:

$$m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt - gK_r \int_a^x (T_r - T_r) dt - g\delta K \int_a^x (T_w - T_r) dt = m_r \left[C_r(T_r - T_r) - \delta C(T_r - T_o) \right] \quad (4)$$

令 $T_r - T_r = y$, 其温度表现在差热电偶上。含有 δC 或 δK 项的 $(T_w - T_r)$ 值是比较小的, 方程式 (4) 可以简化成下式, 并用 “a” 和 “c” 作积分限:

$$m = \int_a^c \frac{dH}{dt} dt - gK_r \int_a^c y dt = m_r C_r (T_r - T_r) \text{ (在“c”处)} \quad (5)$$

在多数情况下:

$$(T_r - T_r) = O \text{ (在“c”处)} \quad (6)$$

因此, 反应热近似于:

$$m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt = m \cdot \Delta H \text{ 和 } \Delta H = \frac{gK_r}{m} \int_a^c y dt \quad (7)$$

从方程式 (5) 中可以看出, 物质的热反应 ΔH 与反应物质的量 m 成正比。也就是说, 差热曲线上峰 (或谷) 所扫过的面积与反应物质的含量成正比, 根据这个原理, 用差热分析来确定混合物的含量。

(三) 定量分析方法

1. 图表法: 方法的原理是在实验条件相同的情况下, 差热曲线上热反应所形成的面积与反应物质的量成正比。即:

$$\Delta S = Km$$

ΔS : 热反应所形成的面积

m : 反应物质的数量

K : 比例系数。

比例系数 K 不是固定的 (即不是直线的斜率), 它取决于实验条件及反应物质的性质。

具体作法:

1) 配制一系列人工混合物, 如在中性体中掺有 5%、10%、15%、20%……100% 纯一的预先测定矿物的标准样品。