

УДК: 669:541.1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. С. ДЖЕРБАШЯН

## К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОПРАВКИ НА ТЕРМОГРАДИЕНТ ПРИ ЗАМЕРАХ ТЕМПЕРАТУР ГОМОГЕНИЗАЦИИ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

В последние годы все больший круг вопросов, связанных с проблемами петрологии и рудообразования, решается с привлечением методов термобарогеохимии. Весьма ценную генетическую информацию исследователи получают, в частности, при определении по включениям температур кристаллизации минералов. При термометрическом изучении так называемых расплавных включений достигаются довольно высокие температуры, порядка 1200—1500° [3]. При этом приходится пользоваться весьма высокоградиентными микротермокамерами. Достоверность публикуемых данных, полученных с помощью таких микротермокамер, часто трудно оценить, т. к. авторы не освещают в своих работах методическую сторону исследований. На примере изучения плагиноклазов Н. Ф. Красовым [2] показано, что температуры гомогенизации могут оказаться завышенными на 200°С, если не вводится поправка на термоградиент.

Обычно нагревание расплавных включений в минералах ведется с использованием тонких кварцевых стекол в качестве подкладных под препарат во избежание «приваривания» препарата к нагревателю. Эти кварцевые пластинки, как правило, имеют различную толщину. Изготавливаемые исследователями пластинки-препараты минералов, в которых изучаются включения, также, как правило, имеют различную толщину и содержат включения на различных уровнях этой толщины. Поэтому основной целью проведенной нами работы являлось определение величин поправок к измеряемым температурам гомогенизации в зависимости от термоградиентов в подкладных кварцевых стеклах и пластинах-препаратах переменной толщины, а также в зависимости от уровня «залегания» включений в пластинах-препаратах. Все эксперименты были проведены нами с использованием микротермокамеры с силитовым нагревательным элементом, вариант конструкции которой разработан в ИГиГ СО АН СССР Н. Ф. Красовым [2].

Измерение температур проводилось двумя термопарами ТПП 0555, выведенными на два отдельных милливольтметра. Одна термопара, как обычно, закреплялась в силитовом нагревательном элементе (в дальнейшем будем называть ее нижней термопарой), вторая—на объективе (верхняя термопара) (рис. 1) таким образом, чтобы ее головка находилась немного далее фокуса объектива и закрывала собой примерно половину поля зрения объектива  $\times 20$ . Это позволило нам проводить од-

новременно и оптические, и температурные (верхней термопарой) наблюдения, т. к. при наведении на резкость объектива, термопара приводилась в контакт с поверхностью кварцевого стекла.

Затем проводилась градуировка нижней и верхней термопар по точкам плавления бихромата калия, хлористого натрия, золота и марганца. Точка плавления кремния при градуировке не была использована

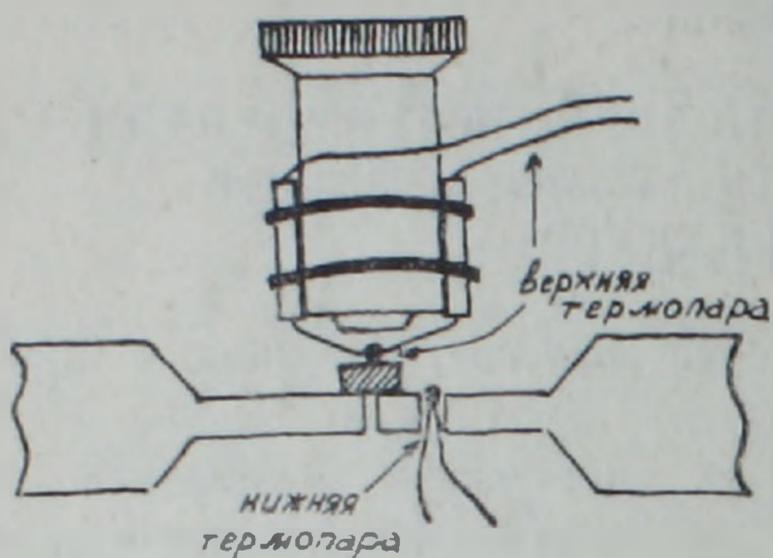


Рис. 1. Схематическое расположение верхней и нижней термопар на установке.

и кремния, как эталонного элемента при градуировке, просто в данной работе его использование привело бы к ненужным осложнениям (кривые на приведенных в работе рисунках в области температур  $1250^\circ$  и выше получены экстраполяцией).

За исходную, реперную толщину кварцевого стекла принималась толщина 90 микрон. Далее, по показаниям милливольтметра верхней термопары, соответствующим температурам точек плавления вышеуказанных эталонных препаратов ( $K_2Cr_2O_7$ , NaCl, Au, Mn) на поверхности кварцевого стекла, изучалась зависимость показаний нижней термопары от толщины стекла. Таким образом, в процессе всей дальнейшей проделанной работы вместо эталонных препаратов мы пользовались отградуированной верхней термопарой. Это объясняется тем, что в случае использования препаратов возникает необходимость многократной замены кварцевого стекла при переходе от одного эталонного препарата к другому, при этом установка каждый раз должна охлаждаться, а затем снова нагреваться до нужной нам температуры. Если же препараты заменяются верхней термопарой, одно и то же кварцевое стекло может использоваться во всем диапазоне измеряемых температур (в данном случае от  $398$  до  $1250^\circ C$ ), вследствие чего возрастает производительность проводимой работы, что позволяет путем повышения количества замеров повысить точность получаемых данных.

Кроме того, в этом случае, путем сравнения показаний обеих термопар появляется возможность непрерывно контролировать правильность данных, выдаваемых приборами.

Однако все это касается лишь проведенной работы. При замерах температур гомогенизации использование верхней термопары в целях контроля сильно затруднено, т. к. при наведении на резкость объектива

( $1420^\circ$ ), т. к. нами замечено, что при температуре выше точки плавления марганца ( $1250^\circ$ ) вещество, заполняющее пространство между головкой термопары и силитом (силикатный клей + окись алюминия), размягчается, отчасти впитывается в силит и если половка термопары не заклинена в силитовом стержне, она начинает смещаться, что приводит к значительным ошибкам при дальнейших замерах температур. Это однако не значит, что мы вообще

при переходе от одного включения на другое, будет меняться контакт головки термопары с кварцевым стеклом, что будет приводить к большим ошибкам. Заметим здесь, что все температурные измерения проводились после достижения теплового равновесия в системе нагревательный элемент—кварцевое стекло—препарат.

Полученные с помощью двух термопар данные приведены на рис. 2. Изучение положения кривых на этом рисунке приводит к некоторым выводам:

1. Кривая верхней термопары (1) и кривая нижней термопары для поверхности силитового стержня<sup>1</sup> (2) расходятся с повышением температуры при постоянной толщине кварцевого стекла; это значит, что увеличивается разность температур поверхности кварцевого стекла и поверхности силитового стержня и что возрастание потерь тепла опережает рост теплопередачи. Следовательно, в условиях опыта увеличивается термоградиент кварцевого стекла. Следует подчеркнуть, что это происходит несмотря на возрастание коэффициента теплопроводности кварцевого стекла с повышением температуры [4], что, казалось бы, должно привести к уменьшению термоградиента.

2. Положения кривых нижней (3) и верхней (1) термопар, а также кривой поверхности силита (2) и кривой, построенной по табличным данным термо э. д. с. для платино-платинородневой термопары (6), взятым из справочника [1], показывают большое влияние на показания термопар качества контакта головки термопары с объектом. Заметим здесь, что контакт верхней термопары осуществляется простым касанием ее головки к объекту, контакт нижней термопары по своему качеству превосходит предыдущий, во-первых, увеличением поверхности касания (головка термопары входит в отверстие в силитовом стержне), и, во-вторых, лучшей теплопередачей в системе силит-термопара, т. к. между ними находится заполнитель (окись алюминия+силикатный клей) с довольно высокой теплопроводностью. Контакт же термопары, кривая которой построена по данным градуированных таблиц, наилучший, т. к. в этом случае головка термопары погружена в расплавленный препарат и потери тепла в системе объект-термопара практически отсутствуют (тигельный метод градуировки). На рис. 2 видно, что чем лучше контакт термопары с объектом, тем правее смещается ее кривая. Вот почему, в процессе нашей работы, мы старались избегать тех условий, которые могли привести к изменению (будь то улучшение или ухудшение) качества контакта. Именно поэтому мы и не использовали при градуировке точку плавления кремния.

И, все-таки, полностью избежать такого изменения нам не удалось. Об этом свидетельствует, в частности, поведение кривой (2), построенной для поверхности силита, которая с повышением температуры постепенно приближается к кривой, построенной по табличным данным (6). А это значит, что контакт нижней термопары по своим свойствам

<sup>1</sup> Точки кривой нижней термопары для поверхности силитового стержня получены из рис. 3 при допущении, что толщина кварцевого стекла— $d_1=0$ .

приближается к контакту головки термопары в расплавленном препарате, т. е. наблюдается улучшение его качества (вероятно, в основном, за счет роста теплопроводности клеящего вещества). Однако это изменение до температуры порядка  $1250^\circ$  (при этой температуре начинается заметное размягчение клеящего вещества между головкой термопары и силитом) стабильно обратимое и не приводит к ощутимым погрешностям.

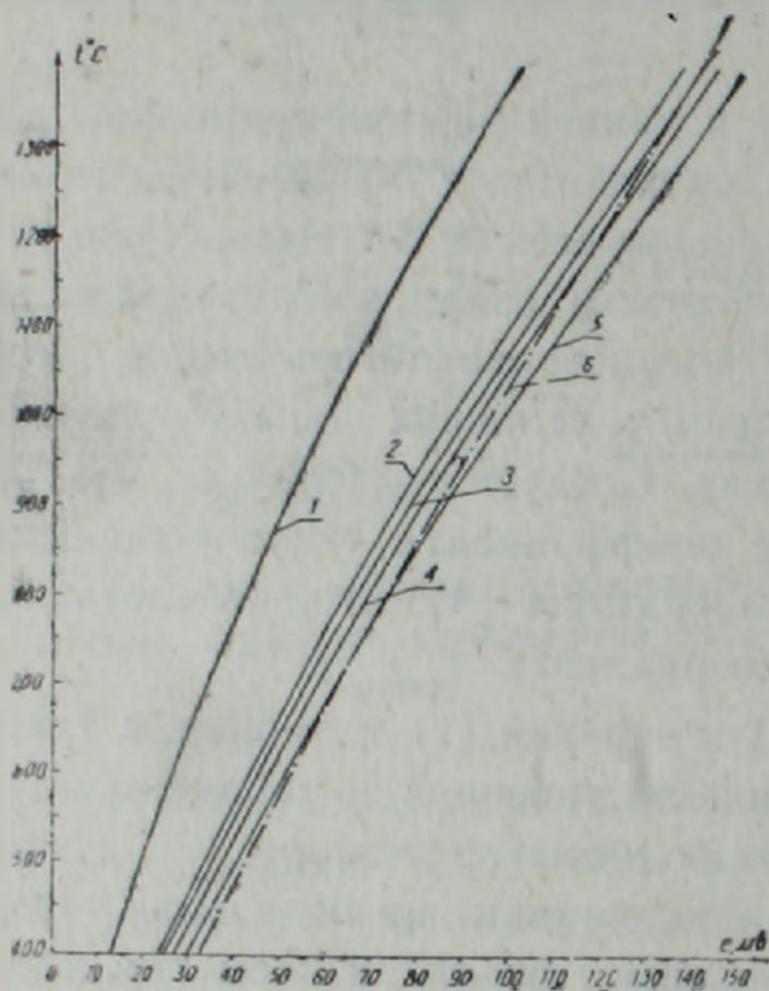


Рис. 2

Рис. 2. Сопряженные кривые градуировки верхней (1) и нижней (2—5) термопар при толщине кварцевого стекла: 1—90 мкм, 2—0 мкм (поверхность силита), 3—90 мкм, 4—240 мкм, 5—180 мкм, 6—кривая, построенная по справочным данным термо э. д. с. платино-платинородневой термопары (10% Rh).

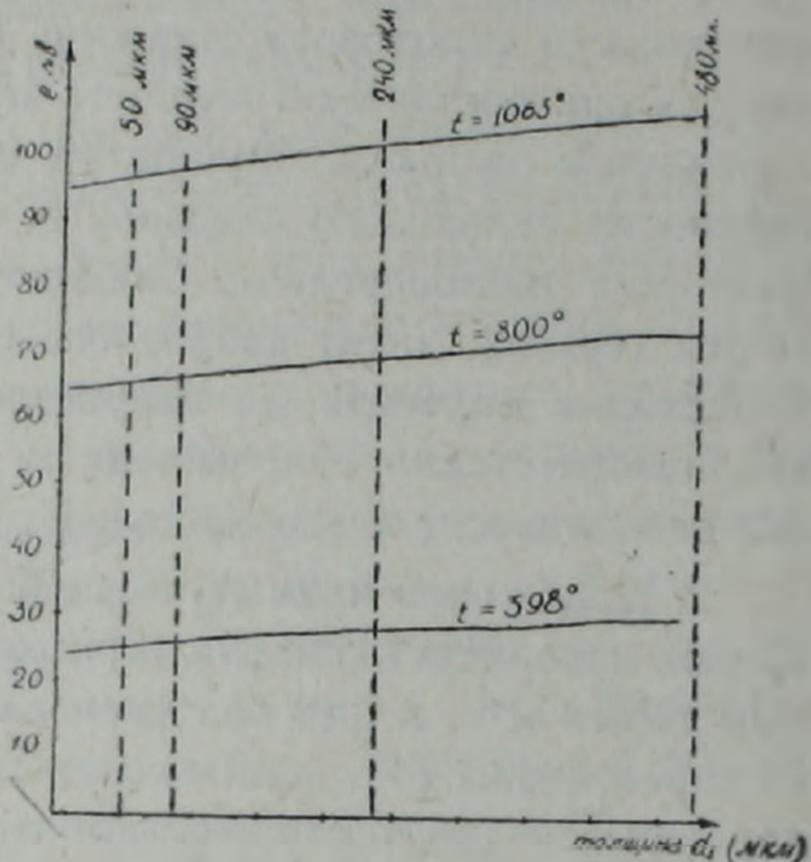


Рис. 3

Рис. 3. Кривые зависимости показаний нижней термопары от толщины кварцевого стекла для точек плавления золота ( $1063^\circ$ ), хлористого натрия ( $800^\circ$ ) и бихромата калия ( $398^\circ$ ). Дуги кривых от отметки  $d_1 = 50 \text{ мкм}$  до отметки  $d_1 = 0 \text{ мкм}$  экстраполированы.

Наличие термоградиента в кварцевом стекле приводит к тому, что при одной и той же температуре, выдаваемой термопарой для уровня 90 микрон температуры поверхностей кварцевых стекол разной толщины будут различными. Тогда для нахождения истинной температуры поверхности кварцевого стекла, толщина которого больше или меньше 90 микрон, необходимо вводить поправку к температуре, показываемой прибором. На рис. 4 приведена зависимость этой температурной поправки  $\Delta t_1$  от температуры и толщины кварцевого стекла.

Для нахождения температурной поправки на этом рисунке необходимо найти линию нужной нам толщины кварцевого стекла, пересечь ее вертикальной прямой температуры, показываемой прибором, и от точки пересечения провести горизонтальную прямую до оси  $\Delta t_1$ . Точка пересечения покажет нам искомую поправку.

Целью данной работы являлось однако определение температурной поправки не только для подкладного кварцевого стекла, но одновременно и для лежащего на нем минерального препарата, в котором

на замеряться температура гомогенизации включений. Задача таким образом несколько усложняется, но и ее можно легко решить, при допущении, что толщина препарата и кварцевого стекла малы по сравнению с их поверхностями (что позволяет пренебречь потерями тепла через боковые стенки) и, что температура на нижней поверхности минерального препарата равна температуре верхней поверхности кварцевого стекла.

Толщина кварцевого стекла в мкм

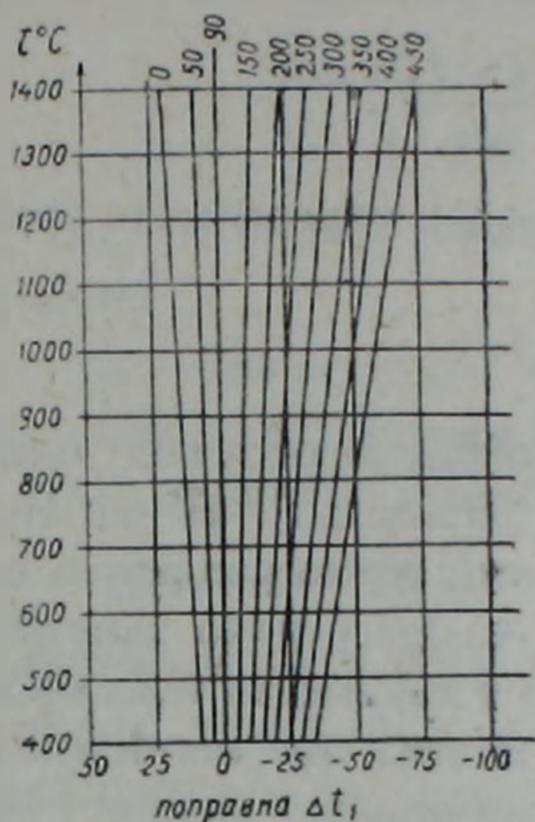


Рис. 4

Рис. 4. График зависимости температурной поправки  $\Delta t_1$  от температуры и толщины кварцевого стекла.

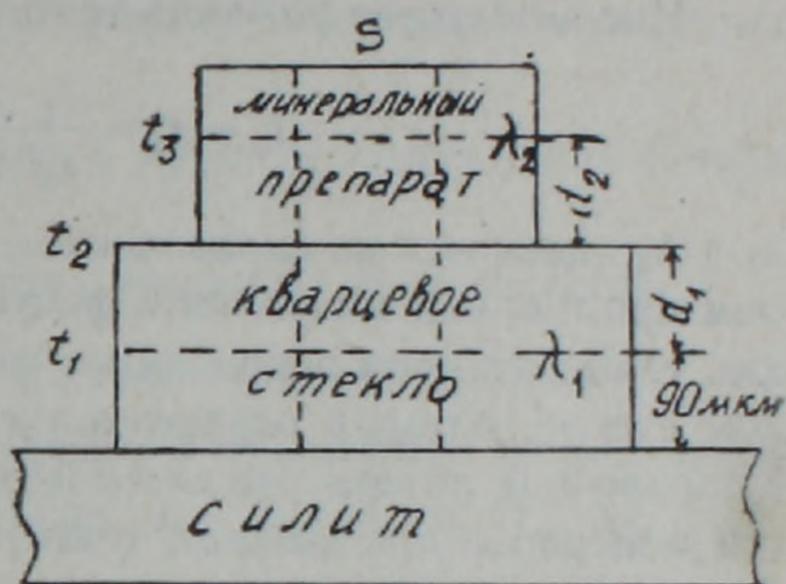


Рис. 5

Рис. 5. Система кварцевое стекло—минеральный препарат. Объяснения в тексте.

Выделим в системе «кварцевая пластина—препарат» цилиндр площадью сечения  $S$  (рис. 5). Тогда при достижении теплового равновесия в этой системе одно и то же количество теплоты поступает со стороны силита через нижнее сечение выделенного цилиндра в кварцевую пластину, из нее переходит в препарат и выходит в окружающую среду через верхнюю поверхность препарата (верхнее сечение выделенного цилиндра).

Для количества теплоты, поступающего в кварцевое стекло, можно записать:

$$Q = \lambda_1 S \frac{t_1 - t_2}{d_1}.$$

Для количества теплоты, поступающего в минеральный препарат, можно записать:

$$Q = \lambda_2 S \frac{t_2 - t_3}{d_2},$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ —коэффициенты теплопроводности кварцевого стекла и минерального препарата;

$d_1$ —толщина кварцевого стекла, начиная с уровня 90 микрон;

$d_2$ —высота замера температуры гомогенизации включений в минеральном препарате;

$t_1$ —температура кварцевого стекла на уровне 90 микрон;

$t_2$ —температура верхней поверхности кварцевого стекла и нижней поверхности минерального препарата;

$t_3$ —температура в минеральном препарате на высоте  $d_2$  от поверхности кварцевого стекла.

Левые части этих двух выражений равны, значит равны и правые:

$$\lambda_1 S \frac{t_1 - t_2}{d_1} = \lambda_2 S \frac{t_2 - t_3}{d_2}.$$

Нас интересует разность температур  $t_2 - t_3$  в минеральном препарате

$$t_2 - t_3 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{d_2}{d_1} (t_1 - t_2), \quad (1)$$

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  находятся из справочников,  $d_1$  и  $d_2$  определяются под микроскопом при помощи микровинта фокусировки, разность  $t_1 - t_2$ —не что иное, как температурная поправка на вертикальный термоградиент в кварцевом стекле, которая определяется из рис. 4. Здесь надо заметить, что в справочной литературе часто не приводятся данные по теплопроводности минералов при высоких температурах. В этих случаях необходимые значения  $\lambda$  можно получить экстраполируя имеющиеся данные в область нужных нам температур. Если же данные вообще отсутствуют, приближительное представление о коэффициенте теплопроводности того или иного минерала можно получить с помощью термоградиента, который определяется методом, описанным Н. Ф. Красовым [2]. В этом случае можно записать:

$$\lambda_x = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta T_x},$$

где  $\Delta T = \frac{t_1 - t_2}{d_1}$ —термоградиент кварцевого стекла при температу-

ре  $t_1$  (температура на уровне 90 микрон, показываемая прибором), который определяется графически из рис. 4.

$\lambda$ —коэффициент теплопроводности кварцевого стекла при температуре  $t_1$ ,

$\Delta T_x$ —измеренный термоградиент [см. 2],

$\lambda_x$ —искомый коэффициент теплопроводности.

Таким образом, общую температурную поправку можно записать в следующем виде:

$$t_{\text{общ}} = (t_1 - t_2) + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{d_2}{d_1} (t_1 - t_2), \quad (2)$$

где первое слагаемое—температурная поправка для кварцевого стекла ( $\Delta t_1$ ), а второе слагаемое—для минерального препарата ( $\Delta t_2$ ).

Для определения истинной температуры на любом уровне в минеральном препарате, прежде всего путем введения поправки  $\Delta t_1$ , необхо-

димо привести температуру поверхности кварцевого стекла к температуре уровня 90 микрон, а затем уже вычесть из полученного значения поправку на толщину минерального препарата— $\Delta t_2$ . Если кварцевое стекло толще 90 микрон, поправку нужно вычитать (т. к. прибор в этом случае будет показывать температуру, большую, чем температура поверхности кварцевого стекла), а при толщине меньше 90 микрон, поправку  $\Delta t_1$  нужно складывать с температурой, выдаваемой прибором.

Значит можно записать, что

$$\text{при } d_1 > 0 \quad t_{\text{ист.}} = t_{\text{оп.}} - \Delta t_1 - \Delta t_2; \quad (3)$$

$$\text{при } d_1 < 0 \quad t_{\text{ист.}} = t_{\text{оп.}} + \Delta t_1 - \Delta t_2, \quad (4)$$

где  $t_{\text{ист.}}$ —истинная температура на некотором уровне в минеральном препарате;

$t_{\text{оп.}}$ —температура, выдаваемая в процессе опыта нижней термопарой (милливольтметром).

Легко заметить, что оба равенства вытекают из выражения

$$t_{\text{ист.}} = t_{\text{оп.}} - \Delta t_{\text{общ.}} = t_{\text{оп.}} - (\Delta t_1 + \Delta t_2) = t_{\text{оп.}} - \Delta t_1 - \Delta t_2. \quad (5)$$

Действительно, если толщина подкладного кварцевого стекла меньше 90 микрон, то  $d_1 < 0$ ;  $t_1 < t_2$ , тогда  $t_1 - t_2 = \Delta t_1 < 0$ ;  $\Delta t_2 > 0$  и (5) запишется в следующем виде:

$$t_{\text{ист.}} = t_{\text{оп.}} - (-\Delta t_1) - (+\Delta t_2) = t_{\text{оп.}} + \Delta t_1 - \Delta t_2.$$

Если же толщина кварцевого стекла больше 90 микрон, то  $d_1 > 0$ ;  $t_1 > t_2$ ,  $t_1 - t_2 = \Delta t_1 > 0$ ;  $\Delta t_2 > 0$  и (5) запишется в виде

$$t_{\text{ист.}} = t_{\text{оп.}} - (+\Delta t_1) - (+\Delta t_2) = t_{\text{оп.}} - \Delta t_1 - \Delta t_2.$$

При толщине кварцевого стекла, равной 90 микрон, выражения (2) и (5) теряют смысл, т. к.  $d_1 = 0$ , однако, во-первых, это довольно редкий случай и, во-вторых, его можно избежать заменой кварцевого стекла более тонким или толстым.

Заметим, что учет потерь тепла через боковые стенки минерального препарата сильно усложнил бы задачу определения поправок, поэтому можно ограничиться выражением (5), помня при этом, что поправка  $\Delta t_2$  представляет собой минимальную поправку, истинная же поправка больше, т. к. в условиях опыта, вследствие потерь тепла, термоградиент в минеральном препарате увеличивается. Это однако не относится к поправке  $\Delta t_1$  для кварцевого стекла, которая определяется экспериментально. Как показывают наблюдения, истинная поправка на термоградиент в минеральном препарате превышает расчетную  $\Delta t_2$  при  $1000^\circ\text{C}$  на  $5-8^\circ$ . С учетом этого, а также с учетом погрешности измерительного прибора (класса точности), возможные ошибки измерения по абсолютной величине составят  $10-15^\circ\text{C}$ .

Проведенные исследования позволяют заключить, что:

1. С повышением температуры в условиях опыта термоградиент кварцевого стекла увеличивается, несмотря на возрастание коэффициен-

та его теплопроводности, а следовательно, увеличивается и вводимая температурная поправка на этот термоградиент.

2. На точность метода существенное влияние оказывают способ и качество закрепления головки термопары в силитовом нагревательном элементе. При высокой температуре, порядка  $1250^{\circ}\text{C}$  и выше, вследствие размягчения заполнителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ +силикатный клей) между головкой термопары и силитовым стержнем возможны небольшие ( $10$ — $15^{\circ}$ ) и часто необратимые при охлаждении изменения в показаниях термопары. Это приводит к некоторому смещению градуировочной кривой на графике температура-термо э. д. с.

3. Общая температурная поправка определяется из формулы

$$\Delta t_{\text{общ.}} = \Delta t_1 + \Delta t_2 = \Delta t_1 + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{d_2}{d_1} \Delta t_1,$$

где  $\Delta t_1$ —поправка на термоградиент в кварцевом стекле, определяется графически по рис. 4.

$\Delta t_2$ —поправка на термоградиент в минеральном препарате.

Пусть, например, включения в оливине (форстерите) расположены на уровне  $100$  мкм от верхней поверхности кварцевого стекла, толщина кварцевого стекла— $200$  мкм. Тогда поправка при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  составит (теплопроводность форстерита при  $1000^{\circ}\text{C}$   $\lambda_2=0,004$  кал/(см. с. гр.), теплопроводность кварцевого стекла при той же температуре  $\lambda_1=0,007$  кал/(см. с. гр)).

$$\Delta t_{\text{общ.}} = (-25) + \frac{0,007}{0,004} \cdot \frac{100}{200 - 90} \cdot (-25) = -64,8^{\circ}\text{C}.$$

Знак поправки показывает, что ее нужно вычитать из температуры, выдаваемой термопарой.

4. Как показывает опыт, при учете потерь тепла, в частности через боковые стенки минерального препарата, которые не принимались во внимание при выведении равенства (2), истинная температурная поправка будет превышать расчетную поправку  $\Delta t_{\text{общ.}}$  при  $1000^{\circ}\text{C}$  на  $5$ — $8^{\circ}\text{C}$ . С учетом этого, а также с учетом класса точности измерительного прибора, ошибки измерения температуры могут достигать по абсолютной величине  $10$ — $15^{\circ}\text{C}$ .

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 6. VII. 1982.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Геращенко О. А., Федоров В. Г. Тепловые и температурные измерения, Наукова думка, Киев, 1965.
2. Красов Н. Ф. Условия кристаллизации современных лав вулканов Карымского и Безымянного. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук, Новосибирск, 1980.
3. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Наука, Новосибирск, 1975.
4. Справочник физических констант горных пород. Мир, М., 1969.