

WITOLD ŻABIŃSKI

## TERMICZNA ANALIZA RÓŻNICOWA GALMANÓW

(3 fig.)

*Differential thermal analysis of oxydized zinc ores (calamines)*

(3 fig.)

**Streszczenie.** Autor omówił krzywe termiczne różnicowe kilku różnych typów galmanów i zwrócił uwagę na możliwość stosowania metody termicznej różnicowej do badania utlenionych rud cynkowych. Rozmieszczenie efektów termicznych głównych składników galmanów na współrzędnej temperatur umożliwia na ogół rozpoznanie tych składników w przypadku ich występowania obok siebie.

### WSTĘP

Analiza termiczna różnicowa zdobyła sobie w ostatnich latach ważną pozycję wśród metod mineralogicznej analizy fazowej. Stosunkowo prosta aparatura, szybkość wykonania oznaczeń oraz powtarzalność i zadawająca zazwyczaj dokładność wyników skłaniają mineralogów do stosowania tej metody w coraz to nowych dziedzinach badań.

Analiza termiczna polega na śledzeniu efektów cieplnych, jakie wykazuje badana próbka podczas jej ogrzewania od temperatury pokojowej do około 1000° C (lub więcej). Efekty cieplne mogą mieć charakter endo- lub egzotermiczny i są związane z reakcjami rozkładu, utlenienia, krystalizacji, przemian polimorficznych itd. W układzie różnicowym ogrzewamy jednocześnie próbkę badaną oraz substancję termicznie obojętną, która w zakresie stosowanych temperatur nie wykazuje żadnych reakcji (np.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Umieszczając w obu ogrzewanych substancjach końce termopar połączonych z przeciwnej strony z galvanometrem (lub wprost z automatycznym rejestratorem temperatur) mamy możliwość obserwować efekty termoelektryczne wynikające z różnic w szybkości ogrzewania się substancji obojętnej i substancji badanej. W chwili bowiem gdy badana próbka ulega np. endotermicznej reakcji rozkładu, jej ogrzewanie będzie opóźnione w stosunku do próbki obojętnej. Przy zastosowaniu samopiszącego rejestratora uzyskujemy wprost charakterystyczną krzywą różnicową, której „ekstrema“ (ang. peaks) odpowiadają reakcjom endo- lub egzotermicznym. Krzywe różnicowe pozwalają nie tylko na rozpoznawanie wielu minerałów, lecz w połączeniu z badaniami rentgenograficznymi ułatwiają określanie struktury substancji oraz poszczególnych produktów jej przeobrażeń i rozkładu. Ponieważ zaś powierzchnia zakreślona przez ekstremum a także jego wysokość wykazuje zależność od ilości ciepła biorącego

udział w danej reakcji, a ta ostatnia zależy — rzecz jasna — od masy reagującej substancji, czynione są nawet próby zastosowania analizy termicznej różnicowej do ilościowego określania zawartości pewnych minerałów w skałach lub rudach.

Jak widać z powyższego, analiza termiczna różnicowa może mieć zastosowanie do badania takich minerałów, które w zakresie temperatur uwarunkowanym budową danej aparatury wykazują charakterystyczne efekty cieplne. Najszersze zastosowanie znalazła ona dotychczas do rozpoznawania minerałów ilastych, węglanów, uwodnionych tlenków i krzemianów — w mniejszym zaś stopniu także do innych grup minerałów.

W niniejszej notatce autor zwrócił uwagę na możliwość i celowość zastosowania metody termicznej różnicowej do badania utlenionych rud cynkowych, czyli tzw. galmanów. Składnikami galmanów są bowiem w przeważnej mierze minerały wykazujące w temperaturach poniżej 1000° C wybitne reakcje endo- lub egzotermiczne, jak węglan cynku — smitsonit, uwodnione tlenki żelaza — limonit, uwodniony krzemian cynku — hemimorfit (w Polsce rzadki) i in. — a także towarzyszące im nie rozłożone siarczki (blendą cynkowa, galena) oraz składniki płone (dolomit, kalcyt, minerały ilaste, kwarc).

W literaturze mineralogicznej pojawiło się już wiele prac dotyczących badań termicznych poszczególnych minerałów występujących w strefie utlenienia złóż cynkowo-ołowianych. Szczególnie bogatej bibliografii — nie mówiąc już o wymienionych wyżej składnikach „płonych“ — doczekały się w tym zakresie minerały węglanowe cynku i ołowiu (Friedrich (1912), Krupkowski i Takliński (1935), Rose (1939), Cuthbert i Rowland (1947), Cwietkow (1949), Beck (1950) i szereg innych). Nie brak prac omawiających krzywe termiczne różnicowe uwodnionych tlenków żelaza (limonitów), z nowszych zaś wymienić należy prace Kulp i Tritesa (1951), a w Polsce J. Głogoczowskiego (1954). Minerały siarczanowe (gosłaryt, anglezyt, melanteryt i in.) opracowali ostatnio Cwietkow i Walaszichina (1955) zestawiając jednocześnie dość liczną bibliografię. Brak natomiast w literaturze omówienia charakterystyki termicznej różnicowej naturalnych mieszanin wymienionych wyżej minerałów, jakimi są galmany.

W pracy niniejszej zamieszczono krzywe termiczne różnicowe kilku różnych typów galmanów (węglanowych i krzemianowych), załączając dla dokładniejszej ich interpretacji wyniki częściowych analiz chemicznych oraz wyliczony na ich podstawie przybliżony skład mineralny badanych próbek. W niektórych przypadkach stosowano kontrolne badania rentgenograficzne i mikroskopowe. W oddzielnej grupie krzywych uwzględniono również efekty termiczne pospolitych minerałów siarczkowych, ponieważ średnie próby bruzdowe rud utlenionych (galmanów), pobierane do analiz dla celów przemysłowych, zawierają zwykle mniejszą lub większą domieszkę siarczków.

Koledze mgrowi L. Stochowi winieniem wdzięczność za życzliwe udostępnienie mi aparatury własnej konstrukcji do badań termicznych różnicowych oraz za udzielanie mi podczas pracy cennych wskazówek. Wspomniana aparatura umożliwia liniowy wzrost temperatury pieca elektrycznego z prędkością 12° na minutę. Zaopatrzona jest ona w czterozakresowy wzmacniacz elektronowy oraz w automatyczny przyrząd rejestrujący

różnicę temperatur oraz temperaturę substancji obojętnej ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), przy czym ta ostatnia przyjęta jest za temperaturę odniesienia. Przy stosowanym wzmocnieniu różnica potencjałów między termoparami 0,05 mV odpowiadała 1 cm wysokości ekstremum.

Wszystkie krzywe (z wyjątkiem 4a) wykonano przy zachowaniu jednakowych warunków ogrzewania oraz stosując ten sam stopień wzmocnienia.

#### KRZYWE TERMICZNE RÓŻNICOWE GALMANÓW WĘGLANOWYCH

Krzywe 1—4 (fig. 1) odpowiadają tzw. galmanom węglanowym, w których cynk występuje głównie w postaci smitsonitu  $\text{ZnCO}_3$ . Różni

Tabela 1

#### SKŁAD CHEMICZNY I MINERALOGICZNY GALMANÓW 1—6

Nr próbki	1	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2$	2,92	2,93	2,61	3,48	19,69	9,63
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,75	37,89	0,96	31,63	0,58	10,78
ZnO	53,93	24,51	25,78	4,80	63,37	56,87
CaO	0,74	2,96	16,01	14,63	0,35	0,73
MgO	0,56	1,73	11,30	10,38	0,26	0,47
$\text{H}_2\text{O}^{+105^\circ}$	1,23	5,37	0,99	5,19	5,86	3,94
$\text{H}_2\text{O}^{-105^\circ}$	0,58	1,56	0,22	0,84	0,22	0,36
$\text{CO}_2$ (ze strat praż.)	31,05	19,09	38,61	25,29	5,39	17,43
	1	2	3	4	5	6
smitsonit	82	38	40	7	15	48
hemimorfit	—	—	—	—	79	37
getyt	8	42	1	35	1	12
dolomit	2	9	53	49	1	2

się one pomiędzy sobą znacznie zawartością uwodnionych tlenków żelaza, smitsonitu oraz dolomitu. Skład chemiczny i mineralny omawianych próbek ilustruje tabela 1. Dla uproszczenia uwzględniono w niej tylko składniki główne, mające decydujący wpływ na przebieg krzywych.

Na krzywej 2 zaznacza się wyraźnie 5 ekstremów endotermicznych, które odpowiadają kolejno:  $100^\circ$  — utracie wody adsorpcyjnej ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ),  $350^\circ$  — oddawaniu wody przez uwodnione tlenki żelaza (rentgenograficznie stwierdzono getyt),  $470^\circ$  — dysocjacji smitsonitu,  $730^\circ$  i  $810^\circ$  — dysocjacji dolomitu. Krzywa galmanu bogatego 1 (82%  $\text{ZnCO}_3$ ) wykazuje wybitne ekstremum smitsonitu, rejestrując również wyraźnie zawartość

8% getytu, zaś 2%-owa domieszka dolomitu zaznacza się przy stosowanym wzmocnieniu jedynie jako nieznaczne wygięcie krzywej około 720° i 810°. Galman biały 3 wykazuje na krzywej jedynie 2 zasadnicze reakcje: rozkład smitsonitu i dolomitu. Na krzywej galmanu ubożego 4 widoczne

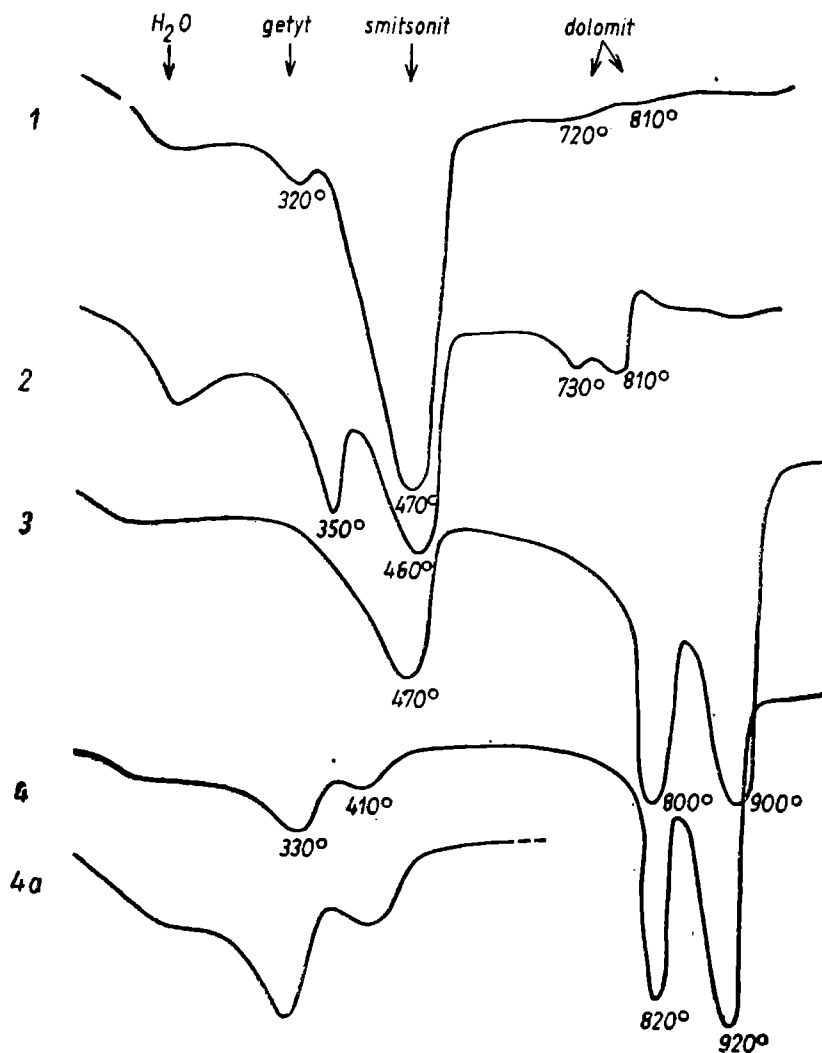


Fig. 1. Krzywe termiczne różnicowe galmanów węglanowych. 1 — galman bogaty (smitsonit + nieco getytu); 2 — galman żelazisty (smitsonit + getyt + nieco dolomitu); 3 — galman biały (smitsonit + dolomit); 4 — galman ubogi (dolomit + getyt + nieco smitsonitu); 4a — ten sam galman przy około 2× większym wzmocnieniu

Fig. 1. Differential thermal curves of carbonate calamines. 1 — rich calamine (smithsonite + some getite); 2 — ferrous calamine (smithsonite + getite + some dolomite); 3 — white calamine (smithsonite + dolomite); 4 — poor calamine (dolomite + getite + some smithsonite); 4a — the same calamine twice magnified

jest obok ekstremum getytu (330°) nieznaczne wygięcie krzywej (410°) odpowiadające 7%-owej zawartości smitsonitu (3,86% Zn).

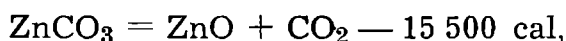
Jak widać na przytoczonych przykładach, trzy zasadnicze składniki galmanów węglanowych (smitsonit, limonit-getyt, dolomit) wykazują wyraźnie oddzielone od siebie wybitne reakcje endotermiczne. Dzięki temu metoda termicznej analizy różnicowej może być ze szczególnym powodze-

niem stosowana do diagnostyki tego właśnie typu galmanów, z którym też niemal wyłącznie spotykamy się w strefie utlenienia górno-śląskich złóż cynkowo-olowianych.

Porównując na krzywych 1—4 temperatury ekstremów odpowiadających sobie składników spostrzeżemy z łatwością, że przy małej zawartości danych składników temperatury te ulegają obniżeniu. Na przykład 9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owa zawartość dolomitu w próbce 2 zaznacza się przegięciami w temperaturze 730° i 810°, gdy tymczasem przy dużej zawartości tego składnika w galmanie (krzywe 3 i 4) przypadają one na około 810° i 910°. Podobnie wyraźnie obniżona jest na krzywej 4 temperatura ekstremum smitsonitu, a na krzywej 1 — getytu. Dla porównania temperatur charakterystycznych efektów getytu, smitsonitu i dolomitu z odpowiednimi danymi z literatury mineralogicznej weźmiemy pod uwagę wyniki zarejestrowane przy dużej zawartości tych składników w badanych próbkach.

**G e t y t.** Zawiera według wzoru 89,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 10,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O. Podczas ogrzewania ulega endotermicznej reakcji odwodnienia, której maksimum przypada na załączonych krzywych (1—4, 6, 10) w zakresie 330—350°. Wynik ten odbiega nieco zarówno od rezultatów badań limonitów J. G ł o g o c z o w s k i e g o (1954) (280—300°), jak i od odpowiednich danych K u l p a i T r i t e s a (1951) (395° dla getytu), wykazując wartość pośrednią. Na uwagę zasługuje także efekt endotermiczny w temperaturze około 100°, najwybitniej zaznaczony na krzywej 2. Wspomniany efekt spowodowany jest utratą H<sub>2</sub>O<sup>-105°</sup>, której ilość zwiększa się w badanych galmanach wyraźnie ze wzrostem zawartości uwodnionych tlenków żelaza.

**S m i t s o n i t.** Podczas ogrzewania ulega on całkowitej dysocjacji według równania



przy czym traci teoretycznie 35,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CO<sub>2</sub>, a produktem stałym rozkładu jest cynkit (R o s e 1939). Na krzywej różnicowej rozkład smitsonitu zaznacza się jako pojedyncze ekstremum endotermiczne. W przypadku badanych galmanów stwierdzono maksimum dysocjacji smitsonitu w temperaturze około 470°, zgodnie z danymi C u t h b e r t a i R o w l a n d a ((1947) 455°) oraz C w i e t k o w a ((1949) 450—460°). Odmienny natomiast przebieg krzywej smitsonitu znajdujemy w pracy B e c k a (1950), który początek rozkładu tego minerału zarejestrował w temperaturze 425°, a maksimum reakcji w 525°.

**D o l o m i t.** Zaznacza się na krzywej różnicowej w postaci dwóch endotermicznych przegięć, z których pierwsze odpowiada rozkładowi MgCO<sub>3</sub>, drugie dysocjacji CaCO<sub>3</sub>. Temperatury odpowiadające ekstremom dolomitu (ok. 810° i 910°) różnią się nieco od danych G r i m a i R o w l a n d a ((1944) 775° i 860°), K u l p a, K e n t a i K e r r a ((1951) ok. 780° i 930°), B e c k a (815° i 965°) oraz C w i e t k o w a (730° i 940°). Jest rzeczą godną uwagi, że różnica temperatur obu ekstremów dolomitu w pracach wymienionych autorów waha się w szerokich granicach 85° do 210°.

#### KRZYWE RÓŻNICOWE GALMANÓW KRZEMIANOWYCH

Galman krzemianowy nr 5 jest prawie czystym krzemianem cynku (hemimorfitem) z domieszką 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> smitsonitu, dlatego też odpowiednią krzywą (5) możemy uważać z dobrym przybliżeniem za charakterystyczną

dla minerału hemimorfitu  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ . Identyczność hemimorfitu stwierdzono mikroskopowo i rentgenograficznie (podobnie w próbce 6). Mineral ten zawiera według wzoru 3,74%  $H_2O$  krystalizacyjnej oraz 3,74%  $H_2O$  związanej w postaci grup wodorotlenowych. Według danych B i e t i e c h t i n a (1950) podczas ogrzewania traci on stopniowo wodę krystalizacyjną do temperatury  $500^\circ C$ , gdy wodę z grup wodorotlenowych oddaje dopiero przy silniejszym ogrzaniu.

Zgodnie z powyższym krzywa 5 wykazuje dwa ekstrema endotermiczne, w temperaturach  $470^\circ$  i  $730^\circ$ . Pierwsze z nich ( $470^\circ$ ) odpowiada

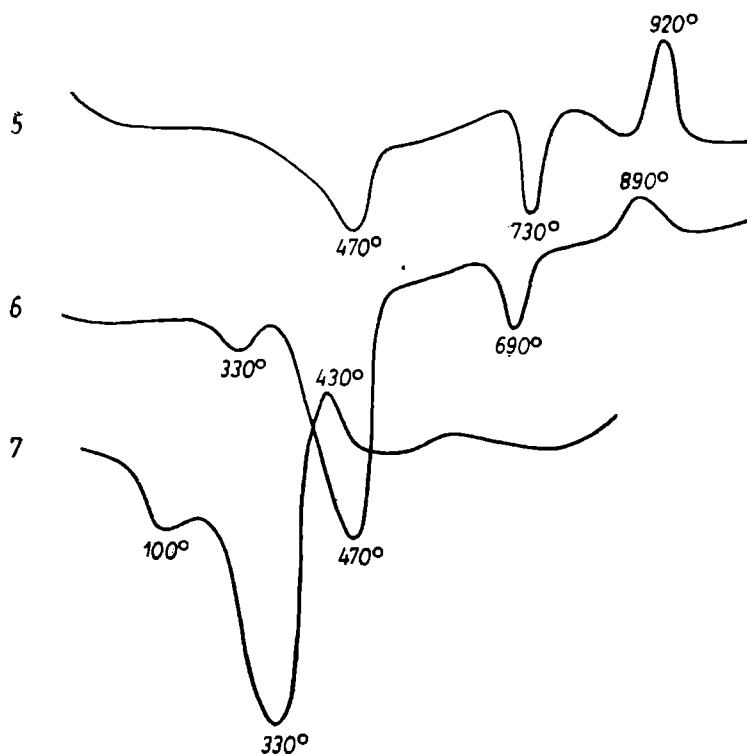


Fig. 2. Krzywe galmanów krzemianowych i hydrocynkitu. 5 — galman krzemianowy (hemimorfit z domieszką smitsonitu); 6 — galman mieszany (smitsonit + hemimorfit); 7 — hydrocynkit

Fig. 2. Curves of silicate calmines and hydro zincite. 5 — Silicate calamine (hemimorphite with addition of smithsonite); 6 — mixed calamine (smithsonite + hemimorphite); 7 — hydro zincite

utracie wody krystalizacyjnej hemimorfitu i sumuje się z efektem endotermicznym związanym z dysocjacją domieszki smitsonitu. Ekstremum w temperaturze  $730^\circ$  spowodowane jest utratą wody związanej w hemimorficie w postaci grup wodorotlenowych. W temperaturze  $920^\circ$  występuje ponadto wyraźne przegięcie egzotermiczne, które wraz z dwoma omówionymi efektami endotermicznymi nadaje krzywej hemimorfitu bardzo charakterystyczną postać. Ekstremum egzotermiczne odpowiada przypuszczalnie krystalizacji bezwodnego krzemianu cynku — wilemitu.

Próbka nr 6 przedstawia typ galmanu mieszanego, krzemianowo-węglanowego, zawiera bowiem około 37% hemimorfitu i 48% smitsonitu.

Ekstremum endotermiczne w  $470^{\circ}$  jest tu więc w porównaniu z krzywą 5 znacznie wyższe (więcej smitsonitu), natomiast w związku z mniejszą zawartością hemimorfitu w próbce 6 efekty w  $690^{\circ}$  i  $890^{\circ}$  są nieco słabsze i zaznaczają się w niższej temperaturze (podobne zjawisko zaobserwowaliśmy już w przypadku galmanów węglanowych, patrz wyżej). Jak wynika z powyższych przykładów, porównując wielkości przegięć w  $470^{\circ}$  i  $690$ — $730^{\circ}$  można w przybliżeniu wnioskować o stosunku zawartości krzemianu i węglanu cynku w galmanie.

Na fig. 2 zamieszczono dodatkowo krzywą (7) minerału hydrocynkitu  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ , który stanowi ostateczny produkt wietrzenia galma-

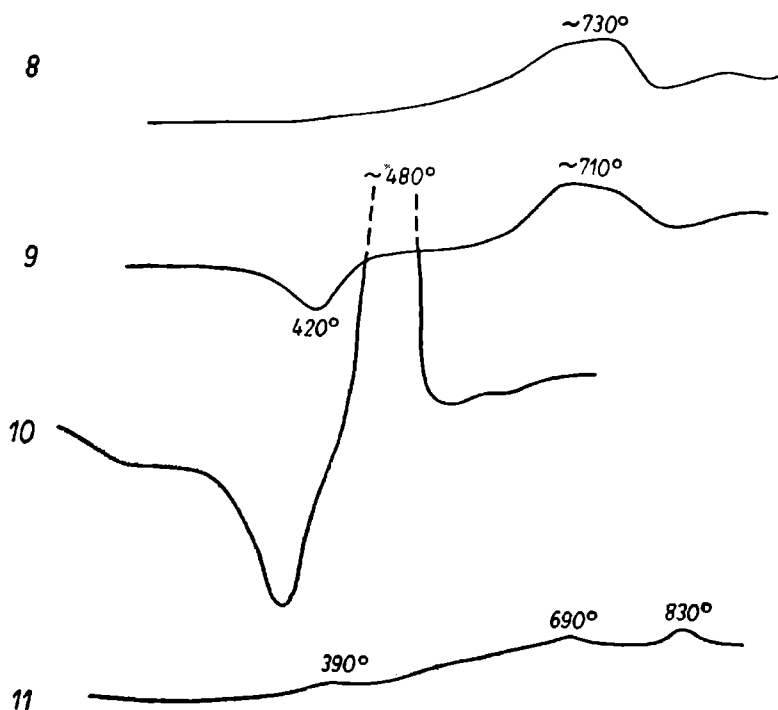


Fig. 3. Efekty termiczne siarczków. 8 — blendy cynkowa (5% ZnS+95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 9 — galman węglanowy z 13% blendy (25% galmanu+75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 10 — limonit z domieszką 4% pirytu; 11 — galena (5% PbS+95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Fig. 3. Thermal effects of sulphides. 8 — zinc blende (5 per cent ZnS+95 per cent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 9 — carbonate calamine with 13 per cent of blende (25 per cent calamine + 75 per cent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 10 — limonite with addition of 4 per cent pyrite; 11 — galena (5 per cent PbS+95 per cent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

nów. Mineral ten traci podczas ogrzewania teoretycznie 16,03%  $\text{CO}_2$  i 9,86%  $\text{H}_2\text{O}$ , a ostatecznym produktem stałym jego rozkładu jest cynkit  $\text{ZnO}$ . Na krzywej różnicowej uzyskanej dla hydrocynkitu przez Becka (1950) strata  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  podczas ogrzewania zaznacza się jako jedno endotermiczne przegięcie, którego początek przypada w  $230^{\circ}$ , a maksimum w  $300$ — $310^{\circ}$ . Krzywa (7) wykazuje zgodność z krzywą podaną przez Becka, posiada bowiem również tylko jedno ekstremum endotermiczne w temperaturze około  $330^{\circ}$ . Dodatkowy efekt egzotermiczny w  $430^{\circ}$  spowodowany jest utlenianiem się domieszki substancji organicznych.

### EFEKTY TERMICZNE SIARCZKÓW

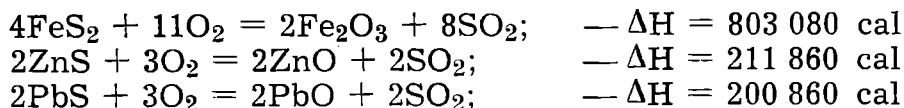
Z wymienionych we wstępie przyczyn zbadano wpływ egzotermicznych reakcji utleniania się pospolitych siarczków na przebieg krzywych termicznych rud utlenionych, zawierających domieszkę minerałów siarczokowych. Zachowanie się pirytu, blendy cynkowej i galeny okazało się tu odmienne (fig. 3).

Najwybitniejszy i najwyraźniej zarysowany na krzywej efekt termiczny wykazał piryt, którego 4% zawartość w limonicie spowodowała powstanie stromego, nie mieszczącego się w granicach stosowanej taśmy rejestracyjnej ekstremum przypadającego w temperaturze około 480°, po którym następuje słaby efekt endotermiczny (krzywa 10). Tego rodzaju przebieg krzywej różnicowej dla pirytu zaobserwowali już Grim i Rowland (1944). Autorzy ci stwierdzili wybitną reakcję egzotermiczną pomiędzy 400° i 500°, a następnie słabe przegięcie endotermiczne krzywej w zakresie temperatur 600—700°. Podobne efekty, lecz zaznaczone w trochę niższych temperaturach, uzyskali oni dla markasytu.

Odmierna jest postać krzywej różnicowej blendy cynkowej (krzywa 8). Wybitna, lecz nie tak ostro jak u pirytu zaznaczona reakcja egzotermiczna rejestruje się szerokim i trochę nieregularnym wygięciem krzywej około 710—730°, po czym następuje słaby efekt endotermiczny (podobnie jak u pirytu). Wyraźne rozdzielenie na krzywej (9) charakterystycznego przegięcia blendy od ekstremum smitsonitu ułatwia diagnostykę galmanów węglanowych nawet w obecności nie rozłożonego siarczku cynku.

Najsłabsze efekty termiczne uzyskano przy ogrzewaniu galeny. Krzywa jej (11) powyżej 200° ma przebieg lekko wznoszący się (w kierunku przemian egzotermicznych) i wykazuje parę słabo zarysowanych ekstremów egzotermicznych (ok. 390°, 690°, 830°). Wynika stąd, że drobna domieszka galeny ma mniejszy wpływ na przebieg krzywej różnicowej galmanu aniżeli ta sama zawartość blendy cynkowej, a zwłaszcza pirytu czy markasytu.

Opisane fakty znajdują swoje uzasadnienie w różnych ilościach ciepła wydzielającego się podczas egzotermicznych reakcji utleniania siarczków. Te ilości ciepła można wyliczyć teoretycznie jako różnicę ciepła tworzenia się ( $-\Delta H$ , entalpii) produktów oraz substancji wyjściowych dla reakcji całkowitego utlenienia pirytu, blendy cynkowej i galeny (Bricke, Kapustinski 1949), przebiegających według równań:



Po przeliczeniu wymienionych ilości ciepła na 1 g reagującej substancji otrzymujemy

dla pirytu	1673 cal/G
dla blendy cynkowej	1087 cal/G
dla galeny	420 cal/G



## WNIOSKI

Z przedstawionych wyników badań kilku różnych typów galmanów metodą termicznej analizy różnicowej wynika, że stosowanie tej metody jest w rozważanym przypadku możliwe i korzystne. Rozmieszczenie efektów termicznych głównych składników galmanów na współrzędnej temperatur umożliwia na ogół rozpoznanie tych składników w razie ich współwystępowania obok siebie. Jak już wyżej zaznaczono, szczególnie korzystnie rozdzielają się efekty termiczne składników galmanów węglanowych, które w strefie utlenienia złóż cynkowych Górnego Śląska występują w ogromnej przewadze w stosunku do rzadkich okazów galmanów krzemianowych.

Z porównania krzywych galmanów węglanowych 1—4 (fig. 1) z liczbami ilustrującymi ich skład chemiczny i mineralny (tab. 1) można wnosić, że termiczna analiza różnicowa może być stosowana nie tylko do jakościowej diagnostyki galmanów, ale też do przybliżonego ilościowego oznaczania ich głównych składników.

W tym celu najprościej jest sporządzić szereg krzywych różnicowych galmanów o znanym składzie mineralnym, po czym krzywe innych próbek można już oceniać wprost przez porównanie ich z krzywymi wzorcowymi.

Dokładniejsze wyniki można by zapewne uzyskać przez planimetrowanie powierzchni zakreślonych przez ekstrema. Metoda ta wymagałaby jednak przewyciężenia pewnych trudności, jak na przykład empirycznego ustalenia, gdzie przyjmować podstawę planimetrycznych ekstremów w przypadku, gdy sąsiadują one ze sobą lub nawet zachodzą na siebie (np. dla getytu i smitsonitu na krzywych 2 i 4). Należałoby także zbadać wzajemny wpływ następujących po sobie reakcji na wielkość odpowiadających im przegięć krzywej.

Metoda termiczna różnicowa umożliwia więc szybkie (w ciągu 1—2 godzin) półilościowe rozpoznanie galmanu. A przecież w zagadnieniach związanych z eksploatacją rud i ich przeróbką moment szybkości wykonania analizy ma podstawowe znaczenie.

W ramach pracy, której celem było zilustrowanie na kilku przykładach możliwości zastosowania omawianej metody do badania galmanów oraz zwrócenie uwagi na płynące stąd korzyści, nie wyczerpano wszelkich możliwych przypadków współwystępowania minerałów w strefie utlenienia złóż cynkowo-ołowianych. Stosując termiczną metodę badań musi się ją zresztą w szczególności opracować pod kątem widzenia konkretnej problematyki.

## WYKAZ LITERATURY

1. Beck C. W. (1950), Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Amer. Miner.*, vol. 35, No. 11—12.
2. Bietiechtin A. G. (1950), *Minieralogija*. Moskwa.
3. Bricke E. W., Kapustinskij A. F. (1949), *Tiermiczeskije konstanty nieorganicznych wieszczestw*. Moskwa.
4. Cuthbert F. L., Rowland R. A. (1947), Differential thermal analysis of some carbonate minerals. *Amer. Miner.*, vol. 32, No. 3—4.

5. Cwietkow A. I. (1949), Tiermoanaliticeskije charakteristiki biezwodnych karbonatow. Akad. Nauk. SSSR, *Trudy Inst. Geol. Nauk*, Wyp. 106, Pietr. Sierija (No. 30).
6. Cwietkow A. I., Waljaszichina E. P. (1955), Tiermoanaliticeskije charakteristiki sulfatnych minierałow. Akad. Nauk SSSR, *Trudy Inst. Geol. Nauk*, Wyp. 157, Pietr. Sierija (No. 45).
7. Friedrich K. (1912), Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der Konstitution leichtzerlegbarer Mineralien. *Cbl. für Min., Geol. u. Pal.*
8. Głogoczowski J. J. (1954), Charakterystyka limonitów krajowych przy pomocy analizy termicznej różnicowej. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, t. XXII, zesz. 3, Kraków.
9. Grim R. E., Rowland R. A. (1942), Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials. *Amer. Miner.*, vol. 27, No. 11—12.
10. Grim R. E., Rowland R. A. (1944), Differential thermal analysis of clay and shales, a control and prospecting method. *Journ. of the Amer. Ceramic Soc.*, vol. 27, No. 3.
11. Krupkowski A., Takliński G. (1935), Dissociation des carbonates soumis à des températures élevées. *Annales de l'Acad. des Sciences Techn. à Varsovie*, t. II.
12. Kulp J. L., Kent P., Kerr P. F. (1951), Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals. *Amer. Miner.*, vol. 36, No. 9—10.
13. Kulp J. L., Trites A. F. (1951), Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. *Amer. Miner.*, vol. 36, No. 1—2.
14. Rose A. (1939), Sur la dissociation thermique du carbonate de zinc. *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, vol. 208.
15. Stoch L. (1953), Termiczna analiza różnicowa. *Przegląd Geol.* Warszawa, zesz. 9.

## SUMMARY

**Abstract.** The author discusses the differential thermal curves of several various types of calamines and points out the possibility of using the differential thermal analysis for the examination of oxidized zinc ores. The position of thermal effects of main calamine components on the temperature coordinate generally makes possible the determination of these components in case of their co-occurrence.

Differential thermal analysis is being used in ever wider domains of mineralogical studies. The author have shown on several examples the possibility of applying this method for examination of oxidized zinc ores, the so called calamines.

On fig. 1 (in Polish text) there are shown the differential thermal curves of the so called carbonate calamines in which zinc occurs generally as smithsonite  $ZnCO_3$ . In table 1 the chemical and mineralogical composition of the calamines 1—6 has been given. It has been shown that the thermal effects of main components of carbonate calamines (i. e. getite, smithsonite and dolomite) are marked on the differential curves as distinctly separated maxima; these are: for getite in about  $330^\circ$ , for smithsonite in about  $470^\circ$ , for dolomite in about  $810^\circ$  and  $910^\circ$ . When there is a small quantity of the above mentioned components in the calamine the temperatures of their maxima are lowered.

On fig. 2 there are given the following differential thermal curves; 5. for silicate calamine (hemimorphite), 6. mixed calamine (hemimorphite + smithsonite) and 7. hydrozincite. The hemimorphite curve shows

two endothermic maxima in about  $470^{\circ}$  and  $730^{\circ}$  (in  $470^{\circ}$  crystalline water is being lost, in  $730^{\circ}$  water bound as hydroxyl groups escapes) and an exothermic maximum in  $920^{\circ}$  (assumedly the crystallization of anhydrous zinc silicate, willemite).

The maximum in  $470^{\circ}$  is added to the endothermic effect of dissociation of smithsonite (curve 6). The curve of hydro zincite (7) shows — in agreement with Beck's results — a single endothermic maximum in about  $330^{\circ}$ , corresponding to the losing of  $H_2O$  and  $CO_2$ . The exothermic effect in  $430^{\circ}$  is caused here by the oxidation of organic impurities.

The effect of common sulphide minerals (pyrite, sphalerite and galena) additions on the shape of differential thermal curves has been also examined. Pyrite has shown the most pronounced thermal effect (curve 10), galena the least pronounced one (curve 11). These facts can be explained by assuming the evolution of different quantity of heat during the reaction of complete oxidation of sulphides. Those heats calculated theoretically and expressed for 1 g of sulphide are: for pyrite 1673 cal/g, for sphalerite 1087 cal/g, for galena 420 cal/g.

The work has been performed with the use of the differential thermal analysis apparatus constructed by L. S t o c h.