

## RENTGENOWSKA METODA OZNACZANIA ZAWARTOŚCI KALCYTU W SUROWCACH WAPIENNYCH KREDY

UKD 543.422.8.062.004.14:549.742.111.08:552.54:551.763(438 – 11 Opole + Lublin/Chełm)

W wielu dziedzinach gospodarki narodowej podstawowym surowcem przetwórczym są wapienie o odpowiednich parametrach czystości składu. Podstawową potrzebą w ich badaniach jest więc analiza składu chemicznego. W wielu kierunkach użycia tego surowca istotnym czynnikiem określenia pełnej jego użyteczności jest stwierdzenie zawartości kalcytu. Dotychczas odbywa się to drogą wyliczenia zawartości tej fazy z wyników analizy chemicznej i to analizy ogólnej. Określenie zawartości faz wymaga albo specjalnych selektywnych analiz chemicznych, związanych z dużym nakładem pracy laboratoryjnej, albo specjalnych analiz fazowych.

Przedstawiona w artykule metoda jest analizą fazową bezpośrednią, szybką i charakteryzującą się niezbyt dużym błędem. Ponieważ wiele laboratoriów służby geologicznej wyposażonych jest już w dyfraktometry rentgenowskie, przeważnie do tej pory potrzebami analiz ilościowych nie obciążone, wprowadzanie do analityki metody analizy przedstawionej w artykule nie będzie związane z większymi problemami technicznymi. Pomijając potrzeby badań surowców wapiennych metodami chemicznymi, badań obciążonych w pracach dokumentacyjnych służby geologicznej postępowaniem normatywnym, istnieje szerokie zapotrzebowanie na oznaczanie zawartości kalcytu i CaO kalcytowego metodami bezpośrednimi, które można wykonać przedstawioną tu metodą analizy.

Utworzony z inspiracji Centralnego Urzędu Geologii Instytut Analizy Surowców Mineralnych Uniwersytetu Śląskiego, w jednym kierunku swego zakresu prac, podjął się opracowywania i wdrażania do praktyki badań surowców ilościowych metod analiz fazowych. Przedstawiona metoda jest pierwszym etapem tych prac w odniesieniu do wapiennych surowców kredowych. Tok jej opracowania i uzyskane wyniki przedstawia niniejszy artykuł.

Opracowanie ilościowej rentgenowskiej metody oznaczania zawartości kalcytu przeprowadzono na podstawie próbek z rejonu Opoli i Lublina. Reprezentowały one surowce wapienne okresu kredowego, wykorzystywane w dużej mierze przez cementownie działające w tych dwóch rejonach. próbki pobrano z następujących kopalń i odsłoneń: Folwark, Groszowice II i III (Opolszczyzna), Bezek, Chełm, Nasiłów, Rejowiec, Trawniki (Lubelszczyzna). Wszystkie analizy rentgenowskie wykonano dyfraktometrem Geigerflex firmy Rigaku – Denki, stosując warunki pomiarowe: promieniowanie  $\text{Cu K}_\alpha$ , czułość – 400 cps stała czasowa 5 szybkość przesuwu licznika  $1^\circ/\text{min}$ .

### PREPARATYKA

W kilkudziesięciu wybranych próbkach węglanowych oznaczono na dyfraktometrze jakościowo skład mineralny, nie różniący się zasadniczo dla skał opolskich i lubelskich. Podstawową fazą jest kalcyt, któremu towarzyszą minerały  $\text{SiO}_2$  i minerały ilaste, bardzo rzadko skalenie i substancja fosforanowa. W surowych próbkach obecność faz niewęglanowych zaznacza się na ogół niewielkimi refleksami

w porównaniu do intensywnych refleksów kalcytu. Dlatego też określenie niektórych minerałów, zwłaszcza ilastych, było na tym etapie utrudnione. Skład i charakter minerałów niewęglanowych w próbkach ustalono dopiero po wydzieleniu ich ze skały. Proces ten w pierwszych fazach eksperymentów prowadzono trzema sposobami chemicznego preparowania:

- 1) przez rozpuszczanie kalcytu w wersenianie sodu (3),
- 2) w kwasie octowym,
- 3) w kwasie solnym (2).

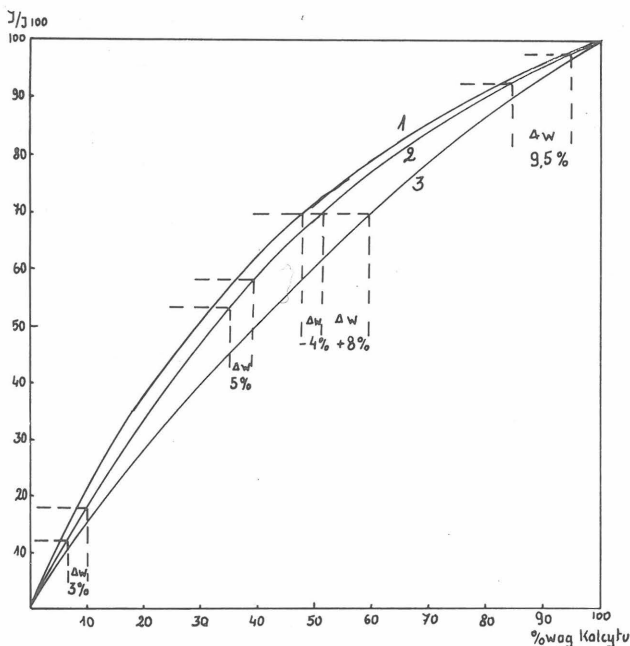
Próby sedymentacyjnego wydzielenia niewęglanowych faz przy stosowaniu różnych warunków flotacji i różnymi sposobami (4) nie dały pozytywnych efektów. Najkorzystniejszy i to także dla zachowania nienaruszonej struktury minerałów ilastych okazał się sposób 3, czyli ługowanie kalcytu 2% HCl. We wszystkich analizowanych próbkach oznaczono kwarc, w wielu również substancję krzemionkową o domenach krystalitowo-trydymitowych niskotemperaturowych. Część próbek zawierała illit, kaolinit, a także minerały mieszanopakietowe, prawdopodobnie illitowo/smektytowe. W kilku próbkach, obok wymienionych minerałów stwierdzono smektyt i skalenie. Zróżnicowanie składu wydzielonej masy minerałów niewęglanowych posłużyło do podziału badanych skał węglanowych na 3 typy mineralne, różne pod względem składu faz niewęglanowych. Było to podstawą sporządzenia 3 szeregów dla opracowania analizy ilościowej składu mineralnego tych skał. Typy mineralne skał węglanowych są następujące:

- I – krystalitowo-trydymitowy z kwarcem,
- II – hydromikowo-kaolinitowo-kwarcowy,
- III – hydromikowo-kwarcowy ze smektytami.

Sporządzenie mieszanin wzorcowych, nazywanych w dalszej części pracy szeregami wzorcowymi, wymagało uzyskania czystego kalcytu z próbek skał badanych. Taką zasadę działania przyjęto dlatego, aby wyeliminować ewentualne błędy spowodowane efektem ziarnistości, odmiennościami strukturalnymi itp. kalcytu stosowanego. Wybrano zatem zarówno wapienie opolskie, jak i lubelskie o największej zawartości kalcytu (stwierdzonej analizą rentgenowską) i starano się oddzielić kalcyt od faz niewęglanowych. Była to trudna operacja, dlatego też zastosowano kilka sposobów rozdziału.

Pierwsza metoda polegała na poddaniu zawiesiny wapiennej procesowi sedymentacji w przeciwnym kierunku, w rozdzielaczach szklanych połączonych szeregowo. Rozdziału dokonywano w środowisku wodnym, dobierając kilka różnych prędkości przepływu wody w całym zestawie. Metoda ta okazała się jednakże, przy charakterze obecnych w skałach faz, mało efektywna, nie uzyskano istotnego rozdziału kalcytu od faz niewęglanowych.

Druga metoda polegała na klasycznej sedymentacji zawiesiny wapiennej poddanej peptyzacji w naczyniach miarowych. Jako peptyzatory zastosowano pirofosforan sodu i węglan sodu. Frakcję niewęglanową odciążono z 10 cm słupa zawiesiny po 1,5, 9 i 24 godzinach. W miarę korzystne wzbogacenie w minerały niewęglanowe uzyskano po 9 godzinach sedymentacji. Jednak najlepszy rezultat



Ryc. 1.

1 – krzywa wzorcowa: kalcyt+kaolinit, 2 – krzywa wzorcowa: kalcyt+kwarc, kryształolit, trydymit, 3 – krzywa wzorcowa: kalcyt+illit.

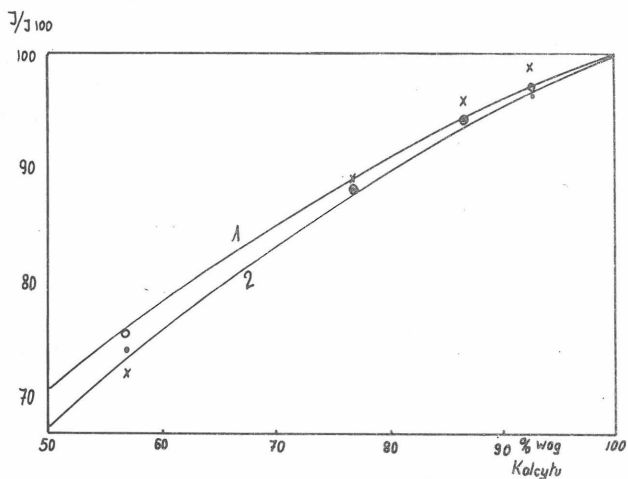
Fig. 1.

1 – curve of standard: calcite + kaolinite, 2 – curve of standard: calcite + quartz, cristoballite, tridimite, 3 – curve of standard: calcite + illite.

uzyskano wówczas, gdy używając jako peptyzatora pirófosforanu sodu, zmieniono jednocześnie amoniakiem pH środowiska do 9. Po 48 godzinach sedimentacji nastąpiło dobre oddzielenie kalcytu od faz niewęglanowych. Nie zdołano jednak uzyskać kalcytu zupełnie wolnego od faz niewęglanowych. Maksymalne podkoncentrowanie kalcytu udało się uzyskać do wartości 94,26%. Pozostającą z kalcylem fazą niewęglanową był kwarc. Taki kalcyt nazwany „czystym” kalcylem posłużył jako matryca do sporządzania trzech szeregów wzorcowych mieszanin na podstawie wydzielonych 3 typów faz niewęglanowych. Łączono zatem „czysty” kalcyt z poszczególnymi typami masy niewęglanowej w następujących stosunkach: 100%/0%, 95%/5%, 90%/10%, 80%/20%, 60%/40%. Uwzględniając domieszkę kwarcu w „czystym” kalcyle, ilość tego ostatniego w stosunku do fazy niewęglanowej wynosi w mieszaninach wzorcowych odpowiednio: przy 100% – 94,3%, 95% – 89,5%, 90% – 84,8%, 80% – 75,4%, 60% – 56,6%. Resztę dopełniają fazy niewęglanowe poszczególnych szeregów i kwarc z „czystego” kalcytu. Otrzymane mieszaniny wzorcowe analizowano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz dla konfrontacji wyników badano je także metodą chemiczną.

#### METODA

Do spełnienia postawionego w temacie pracy zadania należało dokonać wyboru odpowiedniej linii analitycznej kalcytu, uwzględniając brak koincydencji tej linii z refleksami faz niewęglanowych. Celem optymalizacji warunków metody należało wybrać linię o możliwie wysokiej intensywności jednak takiej, aby przy pełnym zróżnicowaniu zawartości kalcytu mieściła się w zakresie rejestracji intensywności przy dobranych parametrach pomiaru. Dla zwiększenia czułości analizy i dokładności pomiaru postanowiono wybrać dwie, możliwie blisko leżące, intensywne



Ryc. 2.

1 – krzywa teoretyczna: kalcyt + kaolinit, 2 – krzywa teoretyczna: kalcyt + SiO<sub>2</sub> (kwarc, kryształolit, trydymit), o – punkty pomiarowe szeregu wzorcowego: kalcyt + kaolinit, · – punkty pomiarowe szeregu wzorcowego: kalcyt + SiO<sub>2</sub>, x – punkty pomiarowe szeregu wzorcowego: kalcyt + smektyt.

Fig. 2.

1 – theoretical curve: calcite + kaolinite, 2 – theoretical curve: calcite + SiO<sub>2</sub> (quartz, cristoballite, tridimite), o – measurement points of standard series: calcite + kaolinite, · – measurement points of standard series: calcite + SiO<sub>2</sub>, x – measurement points of standard series: calcite + smectite.

linie analityczne. Wyróżniono linie o wartościach  $d_{hkl}$ : 1,913 i 1,875 Å, z których tylko refleks 1,913 Å nie koincyduje z refleksami minerałów niewęglanowych, drugi natomiast wykazuje koincydencję ze słabą ( $I = 8$ ) linią kryształolitu  $d = 1,870$  Å. Jednakże wpływ kryształolitu na intensywność refleksu kalcytu  $d = 1,875$  Å można pominąć, gdy zawartość kryształolitu nie przekracza 10% wagowych.

W trzech szeregach wzorcowych, z których każdy opierał się o cztery mieszaniny, analizowano rentgenowsko obydwa wymienione refleksy, przy czym pomiary wykonano trzykrotnie na trzech odrębnych preparatach tej samej próbki. W pierwszym etapie prac nad omawianą metodą przyjęto dla tych trzykrotnych pomiarów zasadę sumowania wysokości refleksów 1,913 i 1,875 Å i obliczenia ich średniej wartości. Uzyskane dane posłużyły do sporządzenia wykresów zależności sumy wysokości tychże refleksów i zawartości kalcytu w każdym szeregu wzorcowym.

Dalsze prace oparto o podstawową zależność dla rentgenowskiej analizy ilościowej wyrażoną równaniem:

$$I_p = \frac{K_p w_p}{\bar{\mu}} \quad (1, 5) \text{ gdzie: } I_p - \text{intensywność refleksu do}$$

wolnego składnika  $p$  mieszaniny,  $K_p$  – stała dla określonej dyfrakcji składnika  $p$ ,  $\bar{\mu}$  – współczynnik masowy absorpcji,  $w_p$  – procent objętościowy składnika  $p$ . W przypadku czystej fazy mineralnej  $w_p = 1$ , a zatem

$$I_p^0 = \frac{K_p}{\bar{\mu}}$$

sywność otrzymuje się równanie:  $\frac{I_p}{I_p^0} = \frac{\mu_p}{\bar{\mu}} w_p$ . Równanie

to, z którego wyznacza się  $w_p$ , odnosi się do ilościowej metody wzorca zewnętrznego; wzorcem zewnętrznym w powyższych badaniach jest faza kalcytowa. Biorąc pod uwagę to, że w  $I$  szeregu wzorcowym głównym składnikiem niewęglanowym są minerały grupy krzemionki

Tabela I  
TEORETYCZNA INTENSYWNOŚĆ  
DOWOLNEGO REFLEKSU KALCYTU W SKALI I/I<sub>100</sub>

% wag. kalcytu	serie mieszanin kalcytu z:		
	kaolinitem (1)	minerałami SiO <sub>2</sub> (2)	illitem (3)
10	20,94	18,30	13,81
20	37,33	33,52	26,50
30	50,53	46,36	38,20
40	61,37	57,34	49,02
50	70,44	66,85	59,05
60	78,14	75,15	68,39
70	84,76	82,47	77,09
80	90,51	88,97	85,22
90	95,55	94,83	92,85
100	100	100	100

Tabela III

BŁĘDY SYSTEMATYCZNE I INDYWIDUALNE OZNACZEŃ KALCYTU W PRZYPADKU STOSOWANIA KRZYWEJ WZORCOWEJ 2 DLA SKAŁ O RÓŻNYM SKŁADZIE MINERALNYM

% wag. kalcytu	Błąd systematyczny (% wag.)		Błąd indywid. dla $\Delta I/I_{100} = 5$ (% wag.)
	serie 1 kalcyt + kaolinit	serie 3 kalcyt + illit	
60	-4	+8	±5
70	-4	+8	±6
80	-3,5	+7	±7
90	-2	+4,5	±8

obliczono teoretycznie intensywności dowolnego refleksu kalcytu w mieszaninach z SiO<sub>2</sub> w skali I/I<sub>100</sub>. Wyniki tych obliczeń przedstawia tab. I, ujmująca także podobne teoretyczne obliczenia dla mieszaniny kalcytu z kaolinitem i kalcytu z illitem. Dane wzięte z tej tabeli posłużyły do wykreślenia krzywych wzorcowych dla oznaczenia kalcytu w skałach wapienno-krzemionkowych i krzemionkowo-wapiennych (ryc. 1). Nie wyznaczono krzywej dla mieszaniny kalcytu ze smektytami, ale masowy współczynnik absorpcji smektytu pozwala przewidzieć, że krzywa ta biegłaby między krzywą 1 i 2. W końcowej fazie badań porównano powyższe teoretyczne intensywności refleksów kalcytu w mieszaninach z SiO<sub>2</sub>, kaolinitem i illitem z danymi eksperymentalnymi otrzymanymi z analiz rentgenowskich wyróżnionych szeregów wzorcowych. Aby dokonać tego porównania wartości eksperymentalnych refleksów przeliczono według skali 0–100 (tab. II) i naniesiono na wykres (ryc. 2). Zauważa się, że punkty eksperymentalne dla szeregu wzorcowego kalcytowo-kaolinitowego układają się na krzywej 1, a dla kalcytowo-krzemionkowego na krzywej 2. Punkty nie leżące na krzywych wzorcowych wskazują na błędy indywidualne, które mogą wynikać z niedokładności pomiarowych lub niedokładności powstałych podczas procesu przygotowania mieszanin wzorcowych. Obserwuje się zatem bardzo dobrą zgodność danych teoretycznych i eksperymentalnych dla I i II szeregu wzorców, co wskazuje na poprawność metody. Należy jednak zwrócić uwagę na wielkość błędu systematycznego i indywidualnego pomiarowego. Ma to główne znaczenie w przypadku nieznanego składu mineralnego fazy niewęglanowej. Przykładowo: przy zawartości kalcytu wynoszącej 70% wag. stosowanie krzywej 2 zamiast 1 spowoduje błąd systematyczny -4% wag., z kolei stosowanie krzywej 2 zamiast 3 - błąd aż +8% wag. Ponadto błąd w ocenie intensywności refleksu kalcytu, np. o 5 jednostek na 100 spowoduje rosnący błąd indywidualny w oznaczeniu zawartości tego

Tabela II  
INTENSYWNOŚĆ REFLEKSÓW W SKALI I/I<sub>100</sub>

Mieszaniny wzorcowe	100/0	95/5	90/10	80/20	60/40
serie wzorców	94,6	89,6	84,9	75,4	56,6
I F1		283 94,3	279 93	259 86,3	219 73
II GII/4	97,6*	286 95,3	279 93	259 86,3	226 75,3
III GIII/10		297 99	290 96,7	264 88	214 71,3

\* Intensywność odczytana z krzywej 2

minerału. Obydwa typy błędów można odczytać z wykresu ryc. 1 i tab. III. W tabeli tej przedstawiono wielkość możliwych do popełnienia maksymalnych błędów systematycznych i indywidualnych dla skał węglanowych o zawartości kalcytu od 60–90% wag.

Przedstawiona analiza błędów wskazuje, iż dla dokładnych oznaczeń należy stosować właściwą krzywą wzorcową, czego warunkiem jest znajomość jakościowego składu mineralnego badanych skał. Ważne jest również, aby błąd pomiaru intensywności nie przekraczał 2 jednostek na 100. W przypadku spełnienia tych wymogów można otrzymać wyniki charakteryzujące się błędem bezwzględnym mniejszym od 2% wagowych, dla wysokich zawartości kalcytu i jeszcze mniejszymi dla niskich zawartości. Stosowanie krzywej 2 jest możliwe dla wszystkich typów skał węglanowych, ale należy liczyć się wówczas z błędem dochodzącym do 8% wagowych. W praktyce błąd ten może być znikomy, ponieważ równoczesna obecność kaolinitu, illitu, smektytu obok minerałów SiO<sub>2</sub>, powinna wpłynąć na nałożenie się intensywności linii czystego kalcytu na krzywą 2 lub położenie w jej bliskości. Przybliżona ocena zawartości kalcytu dokonana w ten sposób może być w niektórych przypadkach w pełni wystarczająca.

Przedstawione wyniki prac dokumentują pełną możliwość oznaczania metodą rentgenowską zawartości kalcytu z maksymalnym błędem 2% wag. Warunkiem jest znajomość składu fazowego mieszaniny faz niewęglanowych próbek badanych i stosowanie krzywych wzorcowych dla odpowiednich odmian składu.

Dla skał wapiennych kredy opolskiej i lubelskiej jednocześnie z wykonaniem badań nad opracowaniem metody, zestawiono także większe masy próbek wzorcowych dla trzech występujących odmian skał. Przy wdrażaniu opracowanej metody do praktyki laboratoryjnej, wraz z przekazywaniem dokładnego opisu postępowania w analizie, przekazywane będą jednocześnie potrzebne masy zestawionych próbek wzorcowych, dla sprawdzenia zgodności oznaczeń własnych z krzywą wzorcową. Ponieważ warunkiem dokładności analizy jest znajomość składu fazowego składników niewęglanowych oraz posiadanie próbek wzorcowych opracowywane są obecnie toki postępowania i szeregi wzorcowe dla pozostałych litostratygraficznych odmian skał wapiennych z określonych rejonów Polski.

#### LITERATURA

1. Brindley G.W. — Quantitative X-ray mineral analysis of clays [W:] Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Brindley & Brown, London 1980.

2. Jackson M.L. — Soil Chemical Analysis. Prent Hall. Inc. Inglewood, New York 1958.
3. Korczyńska-Oszacka B. — Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksu III. Pr. Miner. Kom. Nauk Miner. PAN Oddz. w Krakowie 1969 nr 19.
4. Polesiński Z., Królak B., Szteke A. — Badania nad technologią wzbogacania kredy z rejonu Kornicy. KNT pt.: Przemysł kredowy w Polsce. Zbiór ref. t. II. Kraków 1971.
5. Wiewióra A. — Metodyczne podstawy rentgenowskiej ilościowej analizy minerałów. KNT pt.: Rola badań laboratoryjnych w poszukiwaniu złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Serock 1982.

#### S U M M A R Y

The paper presents X-ray method of estimating content of calcite in carbonate raw materials. The method has been elaborated in the course of studies on Cretaceous carbonate rocks in the Opole and Lublin—Chełm areas. In order to obtain standard series, individual minerals were extracted from rocks with the use of chemical and physical methods. Subsequently, intensity of analytic re-

flexes of calcite in the standards was measured and the course of standard curves independently established on the basis of theoretical equations. Theoretical data were found to be highly consistent with the experimental.

The presented method is fairly accurate, simple and quite quick and it may be used instead of identifications of calcitic CaO with the use of chemical methods.

#### Р Е З Ю М Е

Представлен рентгеновский метод определения содержания кальцита в известковом сырье. Метод разработан на примере карбонатных пород мелового возраста из районов Ополя и Люблина-Хелма. Из этих пород физическими и химическими методами были выделены отдельные минералы для составления серии образцов. Проведены измерения интенсивности аналитических рефлексов кальцита в образцах, а также вычисления хода образцовых кривых, основанные на теоретических зависимостях. Получено очень хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Описываемый метод отличается большой точностью, скоростью и несложностью. Он является альтернативой для химического определения кальцитового CaO.