

ZASTOSOWANIE TECHNIKI CIEMNEGO POLA DO MIKROSKOPOWEGO BADANIA KAOLINÓW

UKD 553.612:[553.12:535.824.5]:552.123

Badania mikroskopowe kaolinów są stosunkowo rzadko stosowane wśród powszechnie prowadzonych badań fizykochemicznych tych surowców. Sporadycznie spotykana w mineralogii metoda badań mikroskopowych z zastosowaniem ciemnego pola, w przypadku kaolinów dostarcza cennych informacji o zanieczyszczeniach występujących w drobnych frakcjach ($fr. \leq 2 \mu m$) oraz o rozmieszczeniu zanieczyszczeń w ziarnach grubszych. Jak wiadomo w mikroskopie świetlnym istnieją możliwości prowadzenia dwójakich obserwacji: obserwacji zjawisk absorpcji światła przechodzącego przez preparat i obserwacji zjawisk emisji światła wysyłanego przez preparat, przy czym emisja (ściślej pozorną emisją) może być spowodowana odbiciem, rozproszeniem, ugięciem światła lub fluorescencją. Dla zjawisk tych wprowadzono (1) pojęcie ciał oświetlonych i ciał świecących pierwotnie i wtórnie (ryc. 1).

Ciała świecące można obserwować w mikroskopie jedynie wtedy, gdy wiązka oświetlająca pada w taki sposób, że różnica między kątem padania „i” oraz połową kąta aperturowego kondensora „ u_k ” jest większa niż połowa kąta aperturowego obiektywu „ u_o ”. Zależność tę można wyrazić równaniem $\sin i / u_k \geq A_{ob}$. Przy spełnianiu tego warunku promienie świetlne nieugięte, biegnące ze źródła światła nie wpadają do obiektywu, a zatem w mikroskopie nie tworzy się obraz źródła światła, lecz powstaje tzw. ciemne pole (ryc. 2). W mikroskopie świetlnym pole to uzyskuje się przez zastosowanie specjalnych kondensorów (1). W niniejszej pracy posługiwano się kondensorem z diafragmą pierścieniową (ryc. 3) oraz kondensorem kardoidalnym (ryc. 4).

W ciemnym polu dostrzegalne są obiekty nieprzezroczyste oraz obiekty przezroczyste o współczynniku załamania światła różnym od współczynnika załamania światła środowiska otaczającego te obiekty. Ze wzrostem różnicy współczynników załamania światła między obiektem a środowiskiem wzrasta ilość ugiętego na tych obiektach światła. Ujawnia się to w obserwacjach mikroskopowych jako efekt lepszej widoczności oglądanych przedmiotów. Oprócz różnic w ilości rozpraszanego światła, poszczególne minerały mogą wykazywać różnice w barwie tego światła. Dotyczy to zwłaszcza minerałów barwnych nieprzeświecających. Tak np. hematyt rozprasza światło krwistoczerwono, rutyl w różnych odcieniach czorwonobrazowych lub żółtoczerwonych, getyt żółto. Zarysowuje się więc możliwość identyfikacji niektórych minerałów w polu ciemnym na podstawie barwy rozpraszanego światła.

W odniesieniu do surowców kaolinowych, które były przedmiotem zainteresowania w podjętej pracy, po zastosowaniu ciemnego pola można oczekiwać następujących efektów:

— podwyższenia zdolności rozdzielczej układu optycznego, co powinno ułatwić obserwację wielkości i kształtu ziarn drobnych,

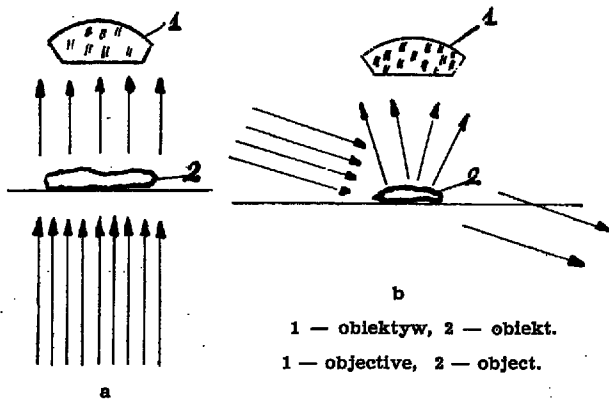
— zróżnicowania stopnia rozpraszania światła przez ziarna o różnych współczynnikach załamania,

— zróżnicowania barw rozpraszania światła przez ziarna minerałów barwnych.

Przeciętny skład fazowy surowca kaolinowego kształtuje się następująco. Mineralami głównymi są kaolinit i towarzyszące mu minerały ilaste; w charakterze minerałów drugorzędnych występują: kwarc, łyszczyki oraz skalenie. Składniki akcesoryczne pojawiają się zwykle jako związki żelaza, tytanu oraz minerały ciężkie. Różnicę współczynników załamania światła, jaką wykazują z jednej strony minerały główne i drugorzędne, a z drugiej akcesoryczne są tak znaczne, że zróżnicowanie stopnia rozpraszania światła w polu ciemnym przez różne ziarna jest bardzo wyraźne. Tak więc, w badanym metodą ciemnego pola surowcu kaolinowym ogólnie można wyróżnić dwie grupy ziarn. Ziarna słabo rozpraszające światło, jak: ziarna minerałów ilastych, kwarcu, skaleni, młk oraz ziarna niewspólnie silnie rozpraszające światło należące do minerałów zanieczyszczających surowiec kaolinowy.

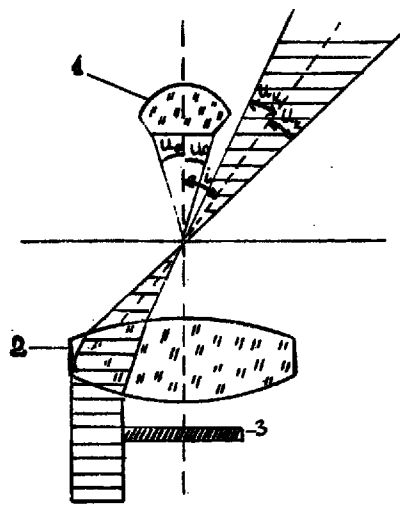
Minerały do badań dobrano tak, aby reprezentowane były zarówno surowce bardzo czyste, jak i silnie zanieczyszczone. Angielski „Standard” i czeski „Sedlec” są kaolinami wysokiej klasy, zawierającymi małe ilości zanieczyszczeń. Kaoliny polskie K-1, K-2, K-3 zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń, w których duży udział mają związki żelaza i tytanu. Dalsze kaoliny polskie K-4, K-5, K-6 należą do surowców średnio zanieczyszczonych. Badaniami w ciemnym polu objęte zostały frakcje drobne $fr \leq 1 \mu m$ oraz wyrzykowo frakcje grube $fr = 50-150 \mu m$. Wydzielenie frakcji przeprowadzono na drodze sedymentacji, stosując jako ciecz dyspergującą wodę amoniakalną (2 cm³ stężonego NH₄OH na 1 dcm³ roztworu). Rozdzielanie przeprowadzono metodą perodycznego wymywania frakcji według zasad przyjętych w I.P.S. i C. Pomieszczenie, w którym odbywała się sedymentacja termostawiano w temp. 30°C.

Z wydzielonych frakcji sporządzono preparaty mikroskopowe. Po szeregu próbach ustalono, że przygotowanie preparatu ma istotny wpływ na otrzymane wyniki. Uzyskanie dobrego preparatu wymaga,



Ryc. 1. Obserwacja absorpcji światła, czyli obserwacja ciał oświetlonych (a); obserwacja pozornej emisji, czyli obserwacja ciał świecących (b).

Fig. 1. Observation of light absorption, i.e., observation of illuminated bodies (a); observation of apparent emission, i.e., observation of radiating bodies (b).

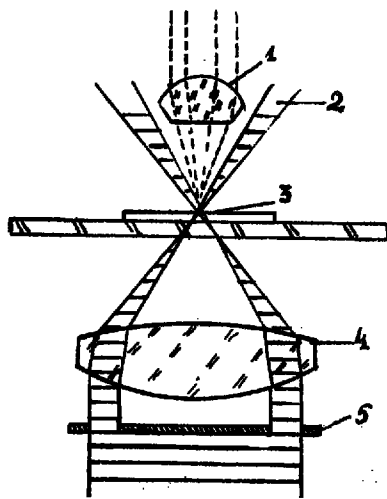


Ryc. 2. Zasada ciemnego pola.

1 — obiektyw, 2 — kondensator, 3 — diafragma, i — kąt padania wiązki, u_c — połowa kąta aperturowego i kondensatora, u_o — połowa kąta aperturowego obiektu.

Fig. 2. Principle of the dark-field technique.

1 — objective, 2 — condenser, 3 — diaphragm, i — angle of inclination of beam, u_c — a half of condenser apertural angle, u_o — a half of objective apertural angle.



Ryc. 3. Bieg promieni w kondensorze ciemnego pola z diafragmą pierścieniową.

1 — obiektyw, 2 — wiązki promieni oświetlających, 3 — obiekt, 4 — kondensator jasnego pola, 5 — diafragma pierścieniowa.

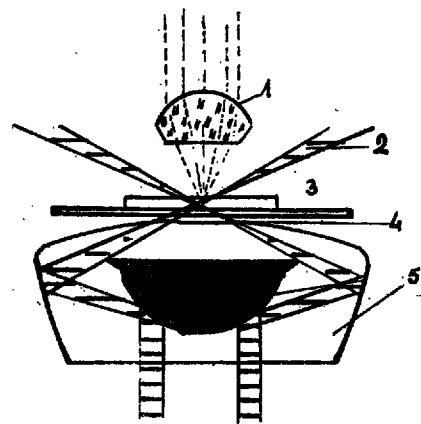
Fig. 3. The course of rays through dark-field condenser with annular diaphragm.

1 — objective, 2 — beam of illuminating rays, 3 — object, 4 — light-field condenser, 5 — annular diaphragm.

aby wszystkie badane ziarna leżały w jednej płaszczyźnie, nie stykały się wzajemnie i były widoczne niezależnie od stosowanego powiększenia. Warunki te zostają spełnione przy zastosowaniu:

- odpowiednio rozcieńczonej zawiesiny,
- swobodnej sedymentacji ziarn zawieszonych na szkiełko przedmiotowe,
- właściwej substancji wypełniającej przestrzenie pomiędzy ziarnami.

Przeprowadzone badania najdrobniejszych frakcji ośmiu kaolinów wykazały wyraźne zróżnicowanie tych surowców pod względem zawartości zanieczyszczeń. Ponadto różne formy zewnętrzne występujących minerałów, niejednokrotnie stopień rozpraszania światła zarówno w grupie ziarn słabo rozpraszających, jak i silnie świecących oraz różna barwa rozpraszanego światła sugerują różnice w składzie mineralnym kaolinów. W świetle przeprowadzonych obserwacji w polu ciemnym najmniej zanieczyszczonym okazał się kaolin angielski „standard”. W kaolinie tym ziarna główne, słabo rozpraszające światło, są



Ryc. 4. Bieg promieni w kondensorze kardoidalnym o dużej aperturze.

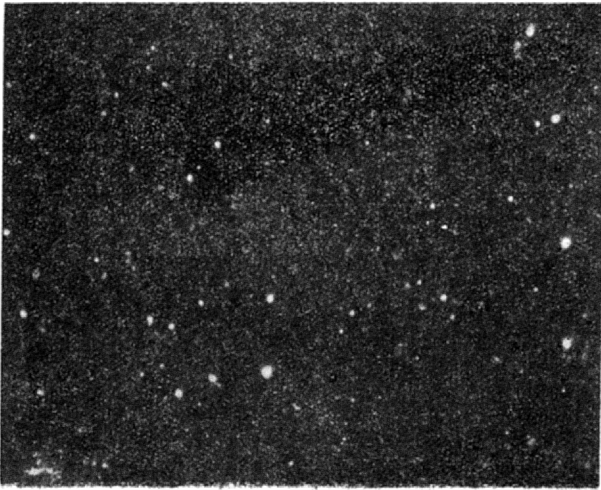
1 — obiektyw, 2 — wiązka promieni oświetlających, 3 — obiekt, 4 — olejek immersyjny, 5 — powierzchnie lustrzane odbijające promienie świetlne.

Fig. 4. The course of rays through cardioidal condenser with large aperture.

1 — objective, 2 — beam of illuminating rays, 3 — object, 4 — immersion oil, 5 — mirror surface reflecting beam of light.

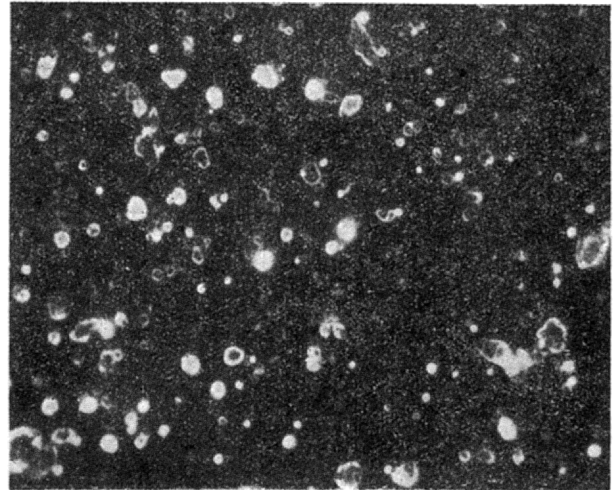
dobrze widoczne. Dominują ziarna o pokroju blaszkowym. Znikome zróżnicowanie rozpraszania światła wśród minerałów podstawowych świadczy o dużej jednorodności składu mineralnego. Ziarna silnie rozpraszające światło zdarzają się bardzo rzadko. Ilość takich ziarn w polu widzenia dochodzi zaledwie do kilkunastu, co stanowi znikomy procent całości.

Najbardziej zanieczyszczonym surowcem okazał się kaolin polski K-3. Udział ziarn silnie świecących jest w nim znacznie wyższy niż w pozostałych kaolinach. Zaobserwowano wyraźne różnice w wielkości i kształcie ziarn świecących; wyróżniono ziarna o kształtach romboedrycznych, wydłużonych i nieregularnych. Stwierdzono również różnice w stopniu i barwie rozpraszanego przez nie światła; obserwowano występowanie ziarn rozpraszających światło żółte i czerwone.



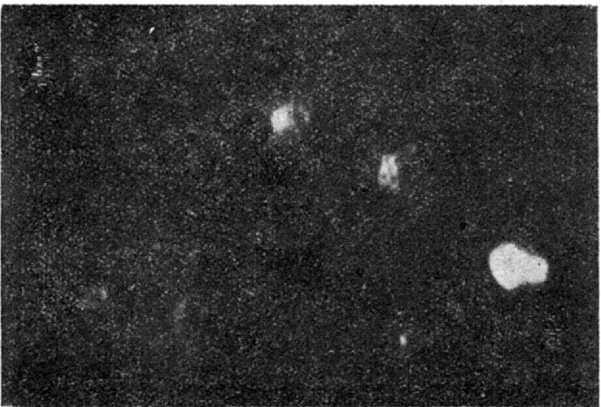
Ryc. 5. Kaolin K-4 fr. $\leq 1 \mu\text{m}$, pow. 500 X. Wyraźne zróżnicowanie kształtu ziarn i zdolności rozpraszania światła.

Fig. 5. Kaoline K — 4; fraction $\leq 1 \mu\text{m}$; X 500. Remarkable differentiation of grains in shape and in capacity for diffusion of light.



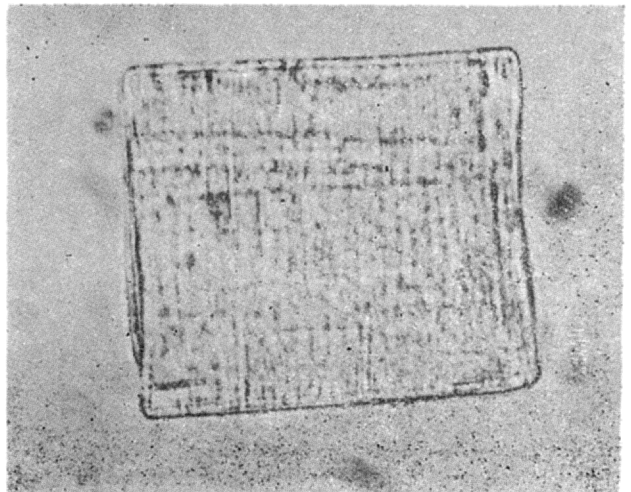
Ryc. 6. Kaolin K-1 fr. 1–10 μm , pow. 500 X. Wyraźne zróżnicowanie zdolności rozpraszania światła przez poszczególne ziarna.

Fig. 6. Kaoline K — 1; fraction from 1 to 10 μm ; X 500. Remarkable differentiation of grains in shape and capability for diffusion of light.



Ryc. 7. Kaolin standard, fr. 1–10 μm , pow. 1000 X. W środkowej części zdjęcia widoczny konglomerat złożony z ziarn słabo rozpraszających światło i z ziarna silnie świecącego.

Fig. 7. Standard kaoline; fraction from 1 to 10 μm ; X 1,000. Aggregate of grains weakly diffusing light and a single grain strongly radiating, visible at the center.



Ryc. 8. Kaolin K-6, fr. 100–150 μm , pow. ok. 500 X. Ziarno kaolinitu w świetle przechodzącym.

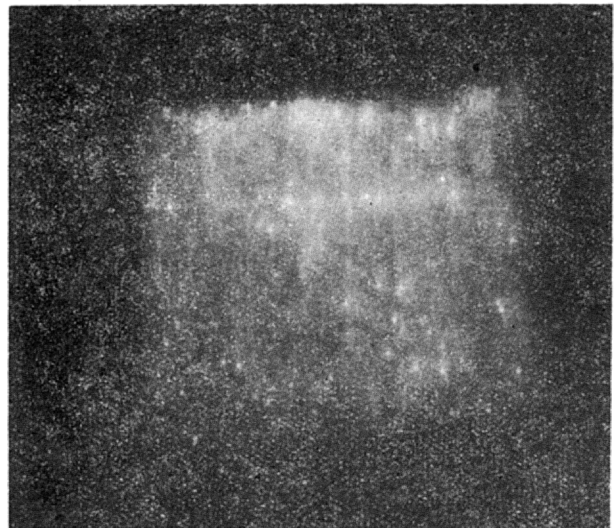
Fig. 8. Kaoline K — 6; fraction from 100 to 150 μm ; X ca. 500. Kaolinite grains in transmitted light.

Ryc. 9. Kaolin K-6, fr. 100–150 μm , pow. ok. 500 X. Ziarno kaolinitu w ciemnym polu, wyraźnie widoczny punktowy rozkład zanieczyszczeń.

Fig. 9. Kaolinite K — 6; fraction from 100 to 150 μm . Kaolinite grain in the dark field; note marked punctual distribution of contaminations

Wyraźne zróżnicowanie intensywności rozpraszania światła przez ziarna słabo świecące występuje w kaolinie polskim K-2. Różnice te mogą być spowodowane istnieniem zanieczyszczeń wewnątrz ziarn kaolinitu lub występowaniem otoczek okluzyjnych na ziarnach. Potwierdzenie tej tezy wymaga szeregu dodatkowych badań.

Ciekawy obraz mikroskopowy w ciemnym polu otrzymano podczas badania kaolinu polskiego K-4. Wśród ziarn słabo rozpraszających światło obserwowano znaczne ilości ziarn o pokroju pręcikowym (ryc. 5). Spostrzeżenie to jest bardzo interesujące



z punktu widzenia mineralogii tego surowca i pozwala przypuszczać, że zawiera on większe ilości fiakozytu. W obrazie mikroskopowym widoczne są liczne pręciki o przekroju 0,4 μm . Pręciki tych rozmiarów mogą być obserwowane w mikroskopie świetlnym tylko przy zastosowaniu techniki ciemnego pola.

Opracowana metoda obserwacji zanieczyszczeń może być również stosowana do badania wtrąceń i zanieczyszczeń powierzchniowych w ziarnach grubych. W przypadku badania frakcji gruboziarnistych znajdują zastosowanie kondensory ciemnego pola z diafragmą okrągłą przysłaniającą środek pola, obiektywy o niewielkich aperturach i powiększeniach oraz preparaty wykonane w ośrodku immersyjnym o dość dużym współczynniku załamania światła, np. balsamie kanadyjskim ($n=1,52$). Zastosowanie diafragmy zaciemniającej pole widzenia ma tę zaletę, że umożliwia szybką zmianę układu optycznego mikroskopu z warunków pracy w polu jasnym na pracę w polu ciemnym. Zanieczyszczenia w postaci wtrąceń w ziarnach kwarcu i młk są widoczne w polu jasnym jako obiekty absorbujące światło, w polu ciemnym jako obiekty świecące. Ze względu na wzrastającą zdolność rozdzielczą mikroskopu w polu ciemnym można obserwować nawet bardzo drobne wtrącenia, tkwiące w większych ziarnach, niedostrzegalne w polu jasnym (ryc. 8 i 9).

OCENA WYNIKÓW I WNIOSKÓW

Przeprowadzone próby zastosowania techniki ciemnego pola w mikroskopie świetlnym pozwoliły na przeprowadzenie szeregu interesujących obserwacji w surowcach kaolinowych. Zaproponowana metoda ze względu na podwyższenie zdolności rozdzielczej mikroskopu pozwala na obserwacje kształtów i rozmiarów ziarn we frakcjach drobnoziarnistych (np. $r \leq 1 \mu\text{m}$). Różnice w intensywności rozpraszania światła przez ziarna o różnych współczynnikach załamania światła mogą być podstawą do rozróżniania w polu ciemnym ziarn zanieczyszczonych pierwiastkami ciężkimi (głównie żelazem i tytanem) od

SUMMARY

Microscopic studies of kaolines are relatively rarely applied in comparison to the physical-mechanical techniques. In case of kaolines, the method of microscopic studies utilizing dark field, occasionally used in the mineralogy, appears particularly useful. This method provides valuable data on contaminations occurring in fine fractions ($\leq 2 \mu\text{m}$) and on distribution of contaminations in coarser grains.

The paper presents preliminary results of the application of the modified dark-field method in light microscope. The modified technique enables observations of shapes and sizes of fine grains (e.g., grains of the fraction $\leq 1 \mu\text{m}$), due to an increased resolution power.

ziarn czystych. We wszystkich badanych kaolinach stwierdzono występowanie zanieczyszczeń w postaci oddzielnych ziarn. Ponadto w kaolinie K-2 zaobserwowano zwiększone rozpraszanie światła na wszystkich ziarnach niezależnie od występowania osobnych ziarn zanieczyszczających. Wskazywałoby to na równomierne rozmieszczenie zanieczyszczeń w tym kaolinie, np. w postaci otoczek na ziarnach.

Zaproponowana metoda badania zanieczyszczeń w polu ciemnym może też znaleźć zastosowanie do badań rozmieszczenia wtrąceń zanieczyszczających w grubszych ziarnach kwarcu, młk oraz skonglomerowanych ziarnach kaolinitu (kaolinit robaczkowy). Należałoby w dalszym ciągu kontynuować badania, dotyczące obserwacji barw rozpraszanego światła. Jak się wydaje barwy światła rozpraszanego przez różne minerały są zróżnicowane i mogłyby być podstawą do rozróżniania tych minerałów. Należałoby też przeprowadzić korelację uzyskanych wyników z wynikami badań prowadzonych mikroskopem elektronowym.

LITERATURA

1. Appel L., Kowalczyk H. — Mikroskop, jego budowa i użytkowanie. Warszawa, 1969.
2. Badyoczek H., Pytliński A. — Określenie form występowania tlenków barwiących w kaolinach i glinach szlachetnych. Spraw. I.P.S. I C., 1968.
3. Coffin D. Z. — A method for the determination of fraction in soils and clays. Journ. Amer. Soc. Agron. 1965, nr 6.
4. Filutowicz A., Kuzdowicz A. — Mikroskopia i mikrografia. Warszawa, 1951.
5. Freund H. — Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Hannover, 1952.
6. Kukla H. — Opracowanie metod mokrego wzbogacania kaolinów dolnośląskich. Spraw. I.P.S. i C., 1969.
7. Szczeniowski H. — Fizyka, cz. IV. Optyka. Warszawa, 1955.

РЕЗЮМЕ

Микроскопическое исследование каолинов применяется сравнительно редко в сопоставлении с другими распространенными методами исследования физико-химических свойств этих полезных ископаемых. Встречающийся иногда в минералогии метод микроскопических наблюдений с применением затемненного поля в случае каолинов дает ценные сведения относительно загрязнений, представленных в мелкой фракции (фракция $\leq 2 \mu\text{m}$), и загрязнений в пределах крупных зерен.

В статье описан модифицированный метод использования техники затемненного поля, который повышает распределительную способность микроскопа и позволяет наблюдать форму и размеры частиц мелкозернистых фракций (например, фракции $\leq 1 \mu\text{m}$).