

JERZY FIJAŁ, ZIENON KŁAPYTA

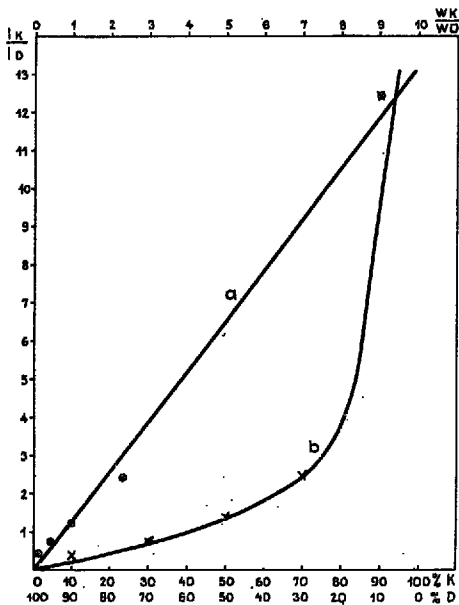
Akademia Górniczo-Hutnicza

PORÓWNANIE RENTGENOWSKIEJ I SPEKTROFOTOMETRYCZNEJ METODY IŁOŚCIOWEJ ANALIZY FAZOWEJ NA PRZYKŁADZIE UKŁADU KALCYT — DOLOMIT

UKD 550.84:543.422.8+553.422.4.062:549.742.111+549.742:121

Ilościowa analiza fazowa skał i mieszanin mineralnych za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz przy użyciu spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni oparta jest na zależności pomiędzy intensywnością refleksu (pasma absorpcyjnego) pochodzącego od danego minerału, a jego stężeniem w mieszaninie. W przypadku spektrofotometrii w podczerwieni zależność ta, określona prawem Beera, jest z nim zgodna tylko dla małych stężeń. Istnieje bowiem wiele czynników, które powodują znaczne odstępstwa od założeń teoretycznych. W metodzie rentgenograficznej intensywność refleksu, pochodzącego od danego minerału jest zależna nie tylko od jego

zawartości w mieszaninie, lecz także między innymi od jego współczynnika masowego absorpcji. Zależność między intensywnością refleksu a zawartością fazy jest funkcją liniową tylko wtedy, gdy współczynniki masowe absorpcji składników mieszaniny są sobie równe. Istnieją także pewne czynniki (np. tekstura, rozpraszanie promieni na powierzchni ziarn, różne wielkości ziarn), które powodują, że obserwowane intensywności mogą znacznie odbiegać od wartości teoretycznych. Z tych powodów oznaczenia ilościowe zawartości minerałów w mieszaninach prowadzi się przy zastosowaniu metod kalibracji. Należą do nich metody: standardów dwuskładnikowych, standardów



Ryc. 1. Krzywe kalibracyjne próbek zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9 otrzymane dla metody standardów dwuskładnikowych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego.

a — zależność I_K/I_D od W_K/W_D , b — zależności I_K/I_D od %K (D).

Fig. 1. Calibration curves of samples with calcite and dolomite ratios by weight like 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 and 1:9 obtained for the method of two-component standards using X-ray diffractometer.

a — I_K/I_D depending on W_K/W_D , b — I_K/I_D depending on %K (D).

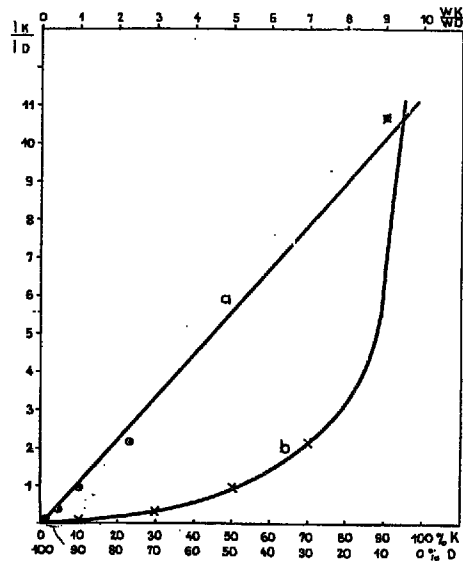
wieloskładnikowych, znanych dodatków i wzorca wewnętrzznego. Metody te sprowadzają się do sporządzenia krzywych kalibracyjnych, w oparciu o przygotowane mieszaniny o znanym składzie ilościowym.

Celem tej pracy jest porównanie wyników uzyskanych metodami dyfraktometrii rentgenowskiej i spektrofotometrii w podczerwieni, przy zastosowaniu różnych metod kalibracji, do ilościowych oznaczeń zawartości kalcytu i dolomitu w skałach węglanowych. Kalibracje wykonano metodami: standardów dwuskładnikowych, wzorca wewnętrznego i znanych dodatków.

Metoda standardów dwuskładnikowych sprowadza się do sporządzenia mieszanin wzorcowych o znanym składzie mineralnym i wykonania krzywych kalibracji dla par składników. Krzywe te obrazują zależność stosunku intensywności poszczególnych refleksów (pasm absorpcyjnych) (I_A/I_B) od stosunku zawartości składników A i B w mieszaninie (W_A/W_B).

W metodzie wzorca wewnętrznego dodaje się znaną ilość substancji wzorcowej i po zmierzeniu odpowiednich intensywności wykreśla się krzywe kalibracyjne jako zależność zawartości danego składnika P w mieszaninie od stosunku intensywności refleksów (pasm absorpcyjnych) pochodzących od substancji P (I_P) do intensywności linii analitycznych pochodzących od wzorca wewnętrznego.

W celu oznaczenia zawartości minerału A w mieszaninie metodą znanych dodatków, należy do badanej próbki dodać znaczną ilość oznaczanej substancji w_d , a następnie zmierzyć intensywność odpowiednich linii analitycznych przed (I_1) i po (I_2) dodaniu standardu. Wykonuje się zwykle 2—3 pomiary dodając



Ryc. 2. Krzywe kalibracyjne próbek zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9 otrzymane dla metody standardów dwuskładnikowych przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni.

a — zależność I_K/I_D od W_K/W_D , b — zależność I_K/I_D od %K (D).

Fig. 2. Calibration curves of samples with calcite and dolomite ratios by weight like 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 and 1:9 obtained for the method of two-component standards using spectrophotometer in infrared.

a — I_K/I_D depending on W_K/W_D , b — I_K/I_D depending on %K (D).

różne ilości standardu. Zawartość oznaczanego minerału w_A oblicza się przy użyciu wzoru:

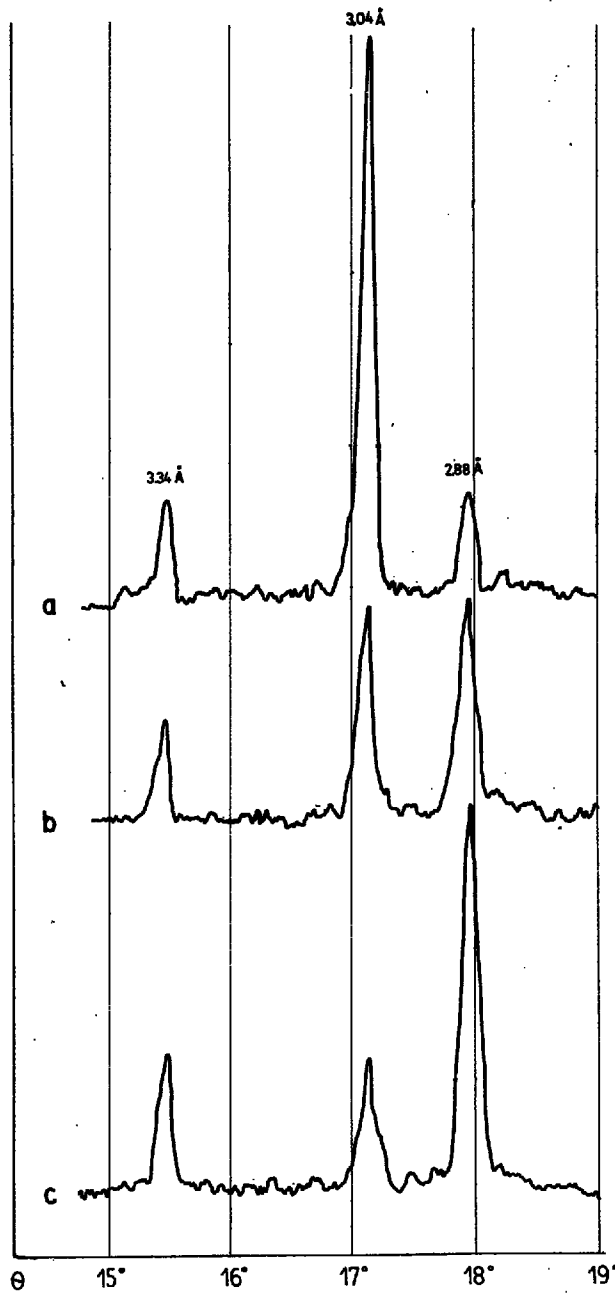
$$w_A = \frac{w_d \cdot I_1/I_2}{1 + w_d - I_1/I_2} \cdot 100\%$$

a uzyskane wyniki ekstrapoluje się do $w_d = 0$.

Do sporządzenia mieszanin użyto początkowo naturalnego dolomitu i $CaCO_3$ straconego chemicznie o bardzo małej wielkości ziarna. Okazało się jednak, że niejednakowa wielkość ziarna kalcytu i dolomitu znacznie wpływa na uzyskane wyniki. Z tego powodu w dalszych pomiarach używano kalcytu naturalnego.

Metodą standardów dwuskładnikowych zbadano próbki sporządzone przez zmieszanie dokładnie utartego w młynku agatowym kalcytu i dolomitu w stosunkach wagowych 1:9, 3:7, 1:1, 7:3 i 9:1. Mieszaniny te poddawano homogenizacji w wibratorze elektrycznym przez 10 minut. Tak otrzymane próbki badano metodą rentgenograficzną i spektrofotometryczną. Zdjęcia rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru TUR M-61. Stosowano filtrowane promieniowanie Co K_{α} i szybkość kątową 15'/min. Rejestrowano refleksy w zakresie kątowym 16—19°, ponieważ w tym przedziale znajdują się mocne linie analityczne odpowiadające kalcytowi i dolomitowi, nie ulegające koincydencji i leżące blisko siebie. Dla kalcytu jest to refleks $d_{hkl} = 3,03 \text{ \AA}$, zaś dla dolomitu refleks 2,88 \AA .

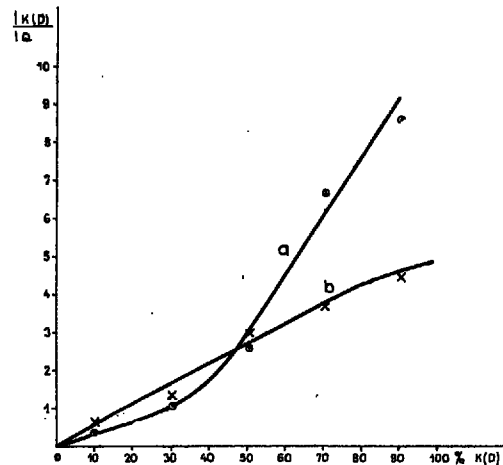
Intensywność linii analitycznych dla kalcytu (I_K) i dolomitu (I_D) określono na drodze pomiaru ich powierzchni. W tym celu wykreślono w połowie tła linie podstawowe, ograniczające od dołu powierzch-



Ryc. 3. Fragmenty dyfraktogramów próbek zawierających kalcyt i dolomit oraz kwarc (wzorzec wewnętrzny). Stosunek wagowy kalcyt : dolomit. a — 7:3, b — 1:1, c — 3:7. Zawartość kwarcu: 0,15 g na 1 g mieszaniny kalcytu i dolomitu.

Fig. 3. Fragments of diffractograms of samples with calcite, dolomite and quartz (internal standard). Weight relation of calcite : dolomite: a — 7:3, b — 1:1, c — 3:7. Quartz contents: 0,15 g per 1 g calcite-dolomite mixture.

nie refleksów, a następnie zmierzono te powierzchnie metodą planimetryczną. Dla każdej linii analitycznej przeprowadzono dziesięć pomiarów i jako wynik przyjęto wartość średnią. Szczeliny goniometru rentgenowskiego dobrano w ten sposób, aby dla wszystkich mieszanek refleks pochodzący od składnika przeważającego w mieszaninie został zarejestrowany w całości na taśmie dyfraktometru. Wyniki pomiarów posłużyły do wykreślenia krzywych kalibracyjnych, które obrazują zależność I_K/I_D od stosunku



Ryc. 4. Krzywe kalibracyjne próbek zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9 otrzymane dla metody wzorca wewnętrznego przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Zawartość kwarcu: 0,15 g na 1 g mieszaniny kalcytu i dolomitu. a — zależność I_K/I_Q od %K, b — zależność I_D/I_Q od %D.

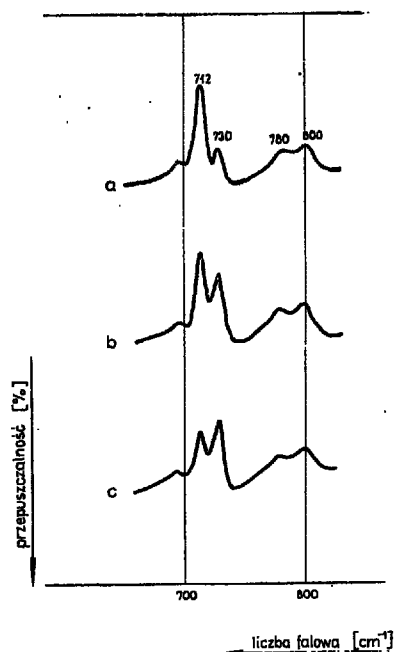
Fig. 4. Calibration curves of samples with calcite and dolomite according to weight relations: 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 and 1:9 obtained for the method of internal standard using X-ray diffractogram. Quartz contents: 0,15 g per 1 g calcite-dolomite mixture. a — I_K/I_Q depending on %K, b — I_D/I_Q depending on %D.

zawartości kalcytu i dolomitu (W_K/W_D) (ryc. 1a) oraz I_K/I_D od składu mieszaniny (%K, %D) (ryc. 1b).

Te same mieszaniny zbadano za pomocą spektrofotometru na zakres podczerwieni UR-10 (C. Zeiss), sporządzając preparaty techniką pastylek sprasowanych z KBr (1,5 mg próbki na 300 mg KBr). Celem zwiększenia rozdzielczości widma stosowano zapis 100 cm^{-1} na szerokości 32 mm. Obserwacje widm absorcyjnych kalcytu i dolomitu wykazują, iż najmniejszą koincydencję mają pasma pochodzące od drgań ν_4 . Drgania te są określone jako płaskie zginające wibracje C—O jonu CO_3^{2-} . Dla kalcytu pasmo typu ν_4 posiada maksimum absorpcyjne o liczbie falowej 712 cm^{-1} , a dla dolomitu 730 cm^{-1} . Z otrzymanych widm określono metodą planimetryczną intensywność pasm ν_4 kalcytu i dolomitu, a następnie sporządzono wykresy (ryc. 2a, 2b) analogiczne jak przy użyciu metody rentgenograficznej.

Metodą wzorca wewnętrznego zbadano zespół tych samych pięciu próbek. Jako wzorzec wewnętrzny obrano kwarc, ponieważ zarówno w metodzie rentgenowskiej, jak i spektrofotometrycznej daje on mocne linie analityczne nie koincydujące z liniami kalcytu i dolomitu i leżące blisko nich. Do każdej z poprzednio otrzymanych próbek dokonano dokładnie utartego naturalnego kwarcu w ilości 0,15 g na 1 g mieszaniny kalcytu i dolomitu. Dyfraktogramy tak sporządzonych mieszanin posłużyły do określenia stosunków intensywności refleksów i kwarcu (I_K/I_Q) oraz dolomitu i kwarcu (I_D/I_Q). Dla kalcytu i dolomitu określano intensywność tych samych refleksów, które brano pod uwagę w metodzie standardów dwuskładnikowych, natomiast dla kwarcu mierzono intensywność sąsiadującego z nimi refleksu $d_{hkl} = 3,94 \text{ \AA}$.

Na ryc. 3 podano dla przykładu fragmenty dyfraktogramów próbek zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 7:3, 1:1, 3:7. Natomiast na ryc. 4, przedstawiono zależności I_K/I_Q od %K (krzywa a) i I_D/I_Q od %D (krzywa b).



Ryc. 5. Fragmenty widma absorpcyjnego w podczerwieni próbek zawierających kalcyt i dolomit oraz kwarc (wzorzec wewnętrzny). Stosunek wagowy kalcyt : dolomit.

a — 7:3, b — 1:1, c — 3:7. Zawartość kwarcu: 0,15 g na 1 g mieszaniny kalcytu i dolomitu.

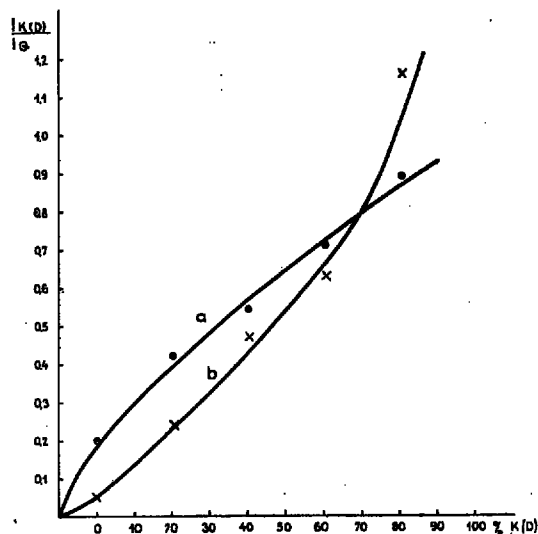
Fig. 5. Fragments of absorption spectrum in infrared of samples with calcite, dolomite and quartz (internal standard). Weight relations of calcite : dolomite.

a — 7:3, b — 1:1, c — 3:7. Quartz contents: 0,15 g per 1 g of calcite-dolomite mixture.

Mieszaniny ze standardem kwarcowym badano również przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni. Fragmenty widma otrzymanego dla mieszanin zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 7:3, 1:1, 3:7 przedstawiono na ryc. 5. Celem sporządzenia krzywych kalibracyjnych określano stosunki intensywności pasm kalcytu (712 cm^{-1}) i kwarcu (rozszczepione pasmo z maksimumi 780 i 800 cm^{-1}) oraz dolomitu (730 cm^{-1}) i kwarcu. Na wykresach (ryc. 6) przedstawiono zależności I_K/I_Q od zawartości kalcytu (krzywa a) i I_D/I_Q od zawartości dolomitu w mieszaninie (krzywa b). Zawartości kalcytu i dolomitu odnoszą się do mieszanin pierwotnych, tj. nie zawierających kwarcu.

Metodą znanych dodatków badano próbki zawierające kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 83:17 i 38:62, przy czym pomiary przeprowadzono tylko przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Do każdej z próbek dodawano kalcytu i dolomitu w ilościach 0,1; 0,2 i 0,3 g na 1 g mieszaniny rejestrując refleksy przed (I_1) i po (I_2) dodaniu oznaczonej substancji. Po zmierzeniu odpowiednich intensywności metodą planimetryczną wyliczono z podanego wzoru zawartości kalcytu i dolomitu. Uzyskane wyniki były obciążone znacznym błędem (do 50%). Metodą znanych dodatków nie daje więc w tym przypadku dobrych rezultatów. Z tego powodu w dalszych rozważaniach została ona pominięta.

Jak wynika z wykresów uzyskanych metodą standardów dwuskładnikowych, zależności stosunków intensywności refleksów (pasm absorpcyjnych) (I_K/I_D) od stosunków zawartości wagowych (W_K/W_D) wykazują w przypadku badanych próbek przebieg prostoliniowy (ryc. 1a, 2a), natomiast punkty obrazujące



Ryc. 6. Krzywe kalibracyjne próbek zawierających kalcyt i dolomit w stosunkach wagowych 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9 otrzymane dla metody wzorca wewnętrznego przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni. Zawartość kwarcu: 0,15 g na 1 g mieszaniny kalcytu i dolomitu.

a — zależność I_K/I_Q od %K, b — zależność I_D/I_Q od %D.

Fig. 6. Calibration curves of samples with calcite and dolomite according to weight relations: 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 and 1:9 obtained for the method of internal standard using spectrophotometer in infrared. Quartz contents: 0,15 g per 1 g of calcite-dolomite mixture.

a — I_K/I_Q depending on %K, b — I_D/I_Q depending on %D.

zależności stosunków intensywności refleksów (pasm absorpcyjnych) od zawartości wagowej danego składnika mieszaniny nie są taką funkcją (ryc. 1b, 2b). Również wyniki uzyskane dla metody wzorca wewnętrznego (ryc. 4, 6), obrazujące zależności stosunków intensywności refleksów (pasm absorpcyjnych) (I_K/I_Q , I_D/I_Q) od zawartości danego składnika mieszaniny wykazują, że nie są to zależności prostoliniowe. W przypadku małych ilości jednego ze składników mieszaniny linia analityczna pochodząca od tego składnika zanika. W celu określenia granicy stosowalności omawianych metod sporządzono kilka takich mieszanin. Stwierdzono, że pozytywne wyniki uzyskuje się wtedy, gdy zawartość kalcytu lub dolomitu jest $> 5\%$.

Porównanie otrzymanych rezultatów wskazuje na podobną dokładność metody rentgenowskiej i spektrofotometrycznej w zastosowaniu do określania ilościowego składu mineralnego mieszanin lub skał wapienno-dolomitowych. Błąd pomiaru nie przekracza 5%. Z uwagi na dużą szybkość można je stosować do analiz seryjnych w przypadku, gdy nie wymagają one dużej dokładności.

Oznaczanie ilościowego stosunku kalcytu i dolomitu ma podstawowe znaczenie przy śledzeniu dolomityzacji wapieni i margli. Zawartość tych minerałów oznacza się często na podstawie analiz chemicznych. Sposób ten nie jest dokładny w przypadku, gdy próbka zawiera oprócz kalcytu i dolomitu inne minerały posiadające w swoim składzie wapń i magnez, a wyliczenie ilościowego składu mineralnego nie jest poprzedzone analizą fazową.

W celu sprawdzenia dokładności ilościowej analizy fazowej w odniesieniu do naturalnych próbek skał określono stosunek wagowy kalcytu i dolomitu

w marglu ilastym. Ilościowy skład mineralny skały został wyliczony przez B. Korczyńską-Oszacką na podstawie analizy chemicznej poprzedzonej jakościowymi badaniami fazowymi. Próbka zawierała obok kwarcu i minerałów ilastych 16% kalcytu i 9% dolomitu, co odpowiada stosunkowi wagowemu tych węglanów 1,8:1. Natomiast wyliczony w oparciu o ilościową analizę rentgenowską i spektrofotometryczną stosunek wagowy kalcytu i dolomitu odpowiadałby ich zawartości w skale 14% i 10%. Przedstawione wyniki świadczą wprawdzie o mniejszej dokładności ilościowej analizy fazowej w porównaniu z metodami chemicznymi, jednak poważnymi jej zaletami są: duża szybkość oznaczeń, zachowanie próbki w stanie pierwotnym, a przede wszystkim bezpośrednio stwierdzenie obecności oznaczanych składników mineralnych w skale.

SUMMARY

The ratio calcite:dolomite in artificial mixtures has been determined by measuring the areas under the peaks of X-ray diffractograms ($d = 3.03$ and 2.88 \AA) and infrared absorption bands (712 and 730 cm^{-1}). Calibration curves have been obtained by using methods of two-component mixtures, internal standard and known admixtures. Both X-ray and infrared methods have given a similar relative error which, in the case of the two-component mixtures and the internal standard calibration, did not exceed $\pm 5\%$. The calibration of known admixtures has given relatively poorer results.

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie doc. J. Kubiszowi za poddanie tematu i dyskusję w czasie opracowywania wyników.

LITERATURA

1. Kendall D. — Applied infrared spectroscopy. New York, 1966.
2. Korczyńska-Oszacka B. — Studium nad mineralogią skał wapienno-ilastych (praca doktorska). 1968.
3. X-ray diffraction by polycrystalline materials. (Ed. by H. S. Peiser, H. P. Rooksby, A. J. C. Wilson). Londyn, 1960.

РЕЗЮМЕ

Количественное отношение кальцит : доломит в эталонных смесях определялось по замерам площади, намеченной пиками на рентгеновской диффрактограмме ($d = 3.03$ и 2.88 \AA) и спектрами поглощения на инфраспектрограмме (712 и 730 см^{-1}). Калибровочные кривые составлялись с помощью метода двухкомпонентных стандартов, внутреннего стандарта и известных добавок. Констатируется, что рентгеновский и спектрофотометрический методы дают сходные относительные ошибки, которые при калибровании методом двухкомпонентных стандартов и внутреннего стандарта не превышает $\pm 5\%$. При калибровании методом известных добавок получены худшие результаты.