

OCENA PRZYDATNOŚCI METODY BIBULOWEJ CHROMATOGRAFII ROZDZIELCZEJ W SERYJNYCH BADANIACH LITOLOGICZNYCH OSADÓW IŁOWYCH

UKD 550.84:553.544.42:552.523:551.791+551.782

OPIS METODY

Metodę bibulowej chromatografii rozdzielczej w badaniach osadów iłowych stosuje się w Katedrze Geologii UAM od 1964 r. Z zagadnieniami techniki chromatografowania zapoznano się podczas specjalnego szkolenia w Zakładzie Chemii Ogólnej UAM prowadzonego pod kierunkiem prof. A. Lewandowskiego.

Badania prowadzone w laboratorium Katedry Geologii miały początkowo charakter doświadczalny. Celem ich było: 1) ustalenie powtarzalności wyników, 2) ustalenie stopnia porównywalności wyników analitycznych prac publikowanych z wynikami uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych własnych, 3) dokonanie wyboru najkorzystniejszego dla skał iłowych układu rozpuszczalników, wywoływaczy itp., 4) nabycie wprawy w wykonywaniu poszczególnych czynności, objętych cyklem chromatografowania.

Cenną pomoc w pracy stanowiło ściśle przestrzeganie teoretycznych i praktycznych wskazówek metodyki chromatografowania, obszernie przedstawionych i zalecanych w literaturze przez A. Lewandowskiego (2, 3), M. Kańskiego (1), J. Opieńską-Blauth (4), A. Waksmundzkiego (6) oraz A. S. Ritschego (5).

Seryjne analizy wykonano w 1965 r. dla ujawnienia w osadach iłowych zmian w ilościowym występowaniu 4 kationów, żelaza, manganu, wapnia i glinu. Wybór kationów podyktowany był rolą, jaką żelazo, wapń i glin mają przy powstawaniu minerałów skałotwórczych osadowych, a także minerałów wskaźnikowych dla środowiska sedimentacji lub procesu akumulacji. Oznaczenie manganu wysunęło się podczas badań; mangan pojawia się w toku badawczym wykrywania żelaza, a sposób jego oznaczenia jest bardzo prosty.

Badania chromatograficzne wykonano dla typów litologicznych, wyróżnionych w analizie makroskopowej 658 próbek skał, pobranych z otworów wiertniczych i odkrywek. Analizą objęto: osady plejstocenu, cały profil osadów iłowych młodszego neogenu, tj. „iły poznańskie” oraz ich spągowe warstwy, stanowiące przejście osadów iłowych do miocenijskiej serii piaszczysto-węglowej.

Metodę chromatograficzną wskazał i do zastosowania tej metody w badaniach litologicznych skał iłowych zyczliwie zachęcił mnie prof. J. Czekalski.

Odczynniki stosowane w Katedrze Geologii UAM dla badań seryjnych skał iłowych.

Odczynniki:

Wytwórcza:

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Aceton | Zakł. Chem. Oświęcim |
| 2. Alkohol etylowy | Zakł. Spiryt. Poznań |
| 3. Alkohol metylowy | Zakł. Chem. Oświęcim |
| 4. Alkohol n-butylowy | Zakł. Chem. „Estron”
Warszawa |
| 5. Azotan wapnia
czterowodny | B. O. O. Gliwice |
| 6. Chlorek żelazowy | ” |
| 7. Dwuchromian potasu | ” |
| 8. Glin metaliczny | ” |
| 9. 8-hydroksychinolina | ” |
| 10. Kwas azotowy | ” |
| 11. Kwas siarkowy | Zakł. Nawozów Fosfor.
Toruń |
| 12. Kwas solny | Zakł. Przem. Azot. Tarnów |
| 13. Nadtlenek sodu | B. O. O. Gliwice |
| 14. Siarczan manganu
uwodniony | ” |
| 15. Żelazocyjanek potasu | ” |

Próbki skalne poddawane były analizie chromatograficznej zarówno jakościowej, jak i ilościowej. Proces rozwijania chromatogramów przeprowadzono techniką jednokierunkową, spływową, używając bibuły Whatman nr 1. Przebieg seryjnego oznaczania kationów Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ca^{+2} i Al^{+3} przedstawia się następująco.

ANALIZA JAKOŚCIOWA

a) **Przygotowanie badanego roztworu.** Z dobrze sproszkowanej skały, rozartej w moździerzu agatowym odważono próbkę 5 g. W przypadku spodziewanego obfitszego występowania badanych kationów w osadzie brano również próbki (naważki) mniejsze od 2 g lub 1 g. Każda pobrana próbka skały służyła do kolejnej trój etapowej identyfikacji wszystkich badanych kationów.

Etap I — wykrycie Mn. Naważkę umieszczoną w zlewce o pojemności 150 ml, zadawano 50 ml stężonego kwasu solnego i rozpuszczano przez kilka minut na łaźni wodnej, po czym odstawiono do wychłodzenia. Z cieczy klarownej nad osadem pobierano próbki do chromatografowania manganu.

Etap II — wykrycie Fe. Do roztworu wyjściowego dodawano 2 do 3 ml stężonego kwasu azotowego i ponownie podgrzewano. Zżółknięcie roztworu było znakiem całkowitego przejścia żelaza dwuwartościowego w stan trójwartościowy. Otrzymany roztwór uzupełniono wodą destylowaną do wyznaczonej na zlewce objętości 50 ml. Po wystudzeniu i opadnięciu osadu roztwór służył do chromatograficznego oznaczenia żelaza.

Etap III — wykrycie Ca i Al. Poprzednio przygotowany roztwór odparowany był na łaźni wodnej do sucha, tj. do powstania osadu na dnie zlewki; następnie osad poddawano przez pewien czas działaniu podwyższonej temperatury. Osad zwilżany był 3-krotnie kilkoma kroplami stężonego HCl i kolejno odparowywany.

Mimo że żelaza nie usunięto z roztworu nie połączono to za sobą ujemnych skutków przy rozdziale Ca i Al. Dzięki różnicom we współczynnikach R_f , występujących w wybranym i zastosowanym układzie rozpuszczalnika, plamy Fe nie nakrywały i nie zasłaniały rozdzielonych na chromatogramie kationów Ca i Al.

Suchą pozostałość po ochłodzeniu rozpuszczano w 50 ml wody destylowanej; mętny i tłusty od kolidów roztwór przesączano dla uwolnienia go od krzemionki, po czym pobierano próbki do chromatografowania wapnia i glinu.

Etapy pracy II i III, ze względu na długotrwałe ulatnianie się szkodliwych dla zdrowia tlenków azotu i chlorków, powinny odbywać się w digestorium pod silnym i kontrolowanym wyciągiem. Osiągnięta sprawność w przygotowaniu badanych roztworów — w warunkach laboratoryjnych Katedry Geologii UAM — pozwoliła mi na jednoczesne opracowanie 42 próbek skalnych. Ilość ta stanowiła w mojej pracy zamknięty cykl seryjny dla oznaczenia 4 kationów wskaźnikowych w trzech etapach.

b) **Przygotowanie pasków do chromatografowania.** Arkusze bibuły cięto na paski o wymiarach $16 \times 1,3$ cm. Dla otrzymania pewniejszych wyników każda próbka skalna przebadana była 3-krotnie. Dla każdej próbki oznaczano 4 kationy. Paski bibuły w ilości 126 sztuk dla serii (3 paski \times 42 próbki) układano

Tabela I

UKŁADY ROZPUSSZCZALNIKÓW STOSOWANYCH W KATEDRZE GEOLOGII UAM DLA SERYJNYCH BADAŃ SKAŁ ILIOWYCH

Kation	Układ rozpuszczalnika	Autor opracowanego układu	Czas rozwijania chromatogramu	Temperatura pomieszczeń
Mn ²⁺	aceton — butanol — H ₂ O dest. — HCl stęż. 30 : 30 : 34 : 10	A. Lewandowski	1 godz. 40 min.	20—21°C
Fe ³⁺	aceton — butanol — H ₂ O dest. — HCl stęż. 10 : 30 : 50 : 10	A. Lewandowski	2 godz. 25 min.	
Ca ²⁺ Al ³⁺	etanol — metanol — H ₂ O dest. — HCl stęż. 30 : 30 : 24 : 16	A. S. Ritschie	1 godz. 15 min.	

Tabela II

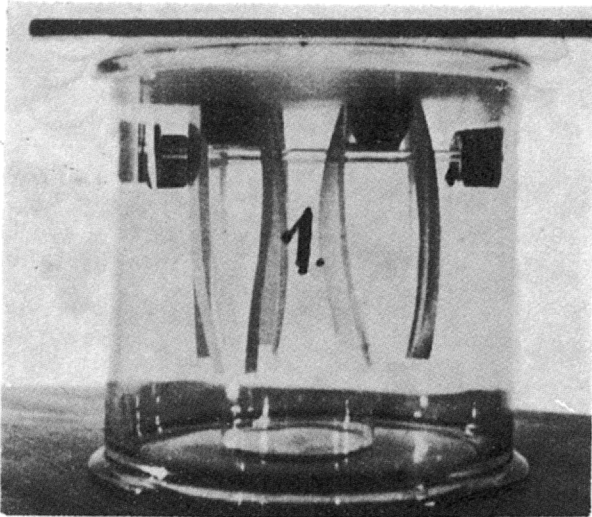
ZESTAWIENIE WZORCÓW STOSOWANYCH W KATEDRZE GEOLOGII UAM DLA SERYJNYCH BADAŃ SKAŁ ILIOWYCH

Kation	Odczynnik wywołujący	Technika wywoływania	Barwa plam	Uwagi
Mn ²⁺	Nadtlenek sodowy + H ₂ O dest. roztwór 10% (wg A. Lewandowskiego)	spryskanie chromatogramu przy użyciu rozpylacza	żółtobrązowa (średnie R _f = 0,42)	barwna plama występuje natychmiast; obrysowanie konturów plam po wysuszeniu
Fe ³⁺	Żelazocyjanek potasowy + H ₂ O dest. roztwór 3% (wg A. Lewandowskiego)	1) szybkie przesunięcie chromatogramu w roztworze odczynnika 2) wypłukanie paska pod bieżącą wodą	niebieska (średnie R _f = 0,50)	barwna plama występuje natychmiast; obrysowanie konturów plam po wysuszeniu
Ca ²⁺ Al ³⁺	8-hydroksychinolina + metanol roztwór 0,1% (wg A. S. Ritschiego)	spryskanie chromatogramu przy użyciu rozpylacza	fluorescencja szarozielona w świetle nadfioletu (średnie R _f = 0,51); fluorescencja zielonozółta w świetle nadfioletu (średnie R _f = 0,80)	wyraźny obraz plamy występuje po 3 dniach działania wywoływacza; obrysowanie konturów plam pod lampą kwarcową analityczną Typ L-6 z filtrem „UF”; wyraźny obraz plamy występuje po 4 dniach działania wywoływacza; obrysowanie konturów plam j.w.

Tabela III

ZESTAWIENIE WYWOŁYWCZY STOSOWANYCH W KATEDRZE GEOLOGII UAM DLA SERYJNYCH BADAŃ SKAŁ ILIOWYCH

Kation	Substancja wzorcowa	1) Naważki w g 2) Stężenie kationu w g/100 ml	Technika przygotowania
Mn ²⁺	Siarczan manganu uwodniony Mn SO ₄ ·H ₂ O	1) 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90; 2) 0,06; 0,10; 0,13; 0,16; 0,19; 0,22; 0,26; 0,29;	naważki rozpuszczono w 30 ml 2n HCl dopełniając H ₂ O dest. do 100 ml ²
Fe ³⁺	Chlorek żelazowy FeCl ₃	1) 0,19; 0,28; 0,39; 0,51; 0,60; 0,68; 0,81; 0,91; 0,99; 2) 0,07; 0,09; 0,13; 0,17; 0,20; 0,23; 0,27; 0,31; 0,34; 1) 1,10; 1,22; 1,31; 1,41; 1,50; 2) 0,38; 0,42; 0,45; 0,48; 0,52;	naważki rozpuszczono w 30 ml 2n HCl + 5 ml HNO ₃ stęż., dopełniając H ₂ O dest. do 100 ml
Ca ²⁺	Azotan wapnia czteroskładowy Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	1) 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 2) 0,2; 0,5; 0,8; 1,3; 1,7; 2,5; 3,4;	naważki rozpuszczono w 100 ml H ₂ O dest.
Al ³⁺	Czysty glin metaliczny Al	1) 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 1,2; 1,5; 2) 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 1,2; 1,5;	naważki rozpuszczono na gorąco w 10 ml 2n HCl, dopełniając H ₂ O dest. do 100 ml



Ryc. 1. Komora chromatograficzna z zestawem do analizy chromatograficznej. Fot. L. Rum.

Fig. 1. Chromatographic chamber with the equipment for chromatographic analysis. Phot. by L. Rum.

na płytkach szklanych. W odległości 3 cm od górnego brzegu pasków zaznaczano (zwykłym ołówkiem) kropką punkt startowy; na dolnym brzegu — symbol kationu, a także sygnaturę otworu wiertniczego i numer kolejny próbki skalnej według własnej kartoteki.

Z cieczy klarownych, uzyskiwanych po każdym etapie przygotowawczym, pobierano próbkę za pomocą dokładnie skalibrowanej mikropipetki i наносono na punkty startowe bibuły. Ilość nakropionej substancji — przez cały czas trwania doświadczeń — wynosiła zawsze 0,0026 ml. Próbkę, nałożoną na paski, poddawano suszeniu w temperaturze pokojowej (20–21°C). Szczególną uwagę zwrócono na przestrzeganie warunków idealnej czystości.

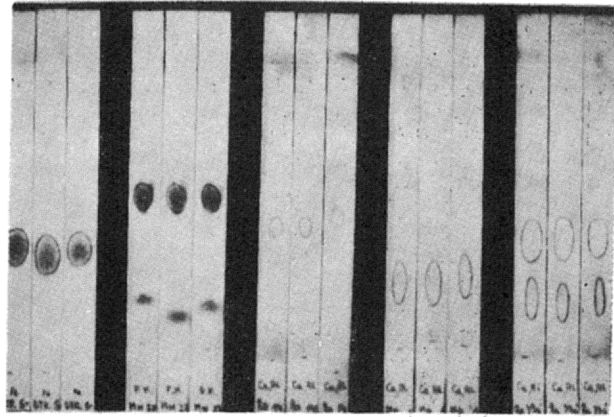
c) Rozwijanie chromatogramu. Rolę komór chromatograficznych pełniło 8 okrągłych szklanych słoików do preparatów anatomicznych o wymiarach 20 × 20 cm. Doszlifowane brzegi naczyń i dopasowane grube płyty szklane jako pokrywy gwarantowały szczelność komór (ryc. 1). Wyposażenie 1 komory:

- 4 szklane bagietki z końcami umieszczonymi wewnątrz gumowych korków, pełniące rolę rusztowania;
- 2 płytki z cienkiego szkła szerokości ok. 1,5 cm do ustawienia tygielków;
- 4 tygielki porcelanowe o rozszerzających się ku górze brzegach (nr 3, ϕ 3 cm) wypełnione rozpuszczalnikiem;
- szkiełko Petriego, służące jako zbiornik dla rozpuszczalnika nasycającego komorę.

Rozpuszczalniki dla chromatografowania poszczególnych kationów przygotowywano według układów podanych w tab. I.

Zawsze świeżo przygotowana mieszanina zapobiegała procesowi estryfikacji, zachodzącemu po upływie pewnego czasu. Napełniano rozpuszczalnikiem tygielki, a także szkiełko Petriego, które umieszczano na dnie stoją w celu nasycenia atmosfery w komorze. Czas każdorazowego nasycenia komory wynosił 2,5 godz. Paski z naniesioną na punkcie startowym i wysuszoną substancją badaną zagięte w odległości 2 cm od górnego brzegu paska, umieszczono w tygielkach z rozpuszczalnikiem tak, aby zgięcie paska znalazło się na krawędzi tygielka. Każdy tygielki doprowadzał rozpuszczalnik do 4 zanurzonych w nim pasków bibuły (ryc. 1). Szybkość rozwijania chromatogramów i zachowany stały stopień temperatury w pomieszczeniu przedstawiono w tab. I.

Proces chromatografowania przerwano po osiągnięciu przez czoło spływającej fali rozpuszczalnika



Ryc. 2. Przykład oryginalnych chromatogramów dla 4 kationów w badanych próbkach skał łowych. Od lewej ku prawej ułożone są kolejno chromatogramy dla Fe, Mn, Ca, Al oraz wskazujące rozdział Ca i Al.

Fig. 2. Example of real chromatograms for four cations in the examined clay rocks samples. Chromatograms (from left to right) for Fe, Mn, Ca, Al and those indicative of the separation of Ca from Al.

odległości ok. 2 cm od dolnego brzegu pasków. Na wyjętych i ułożonych na szklanych płytkach paskach bibuły zaznaczono kreską czoło fali w celu oznaczenia współczynnika R_f , a paski pozostawiano do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

d) Wywoływanie chromatogramu. W celu uwidocznienia rozdzielonych na chromatogramach kationów stosowano odpowiednio dobrane wywoływacze. Rodzaj odczynników oraz technikę wywoływania zestawiono w tab. II. Po wywołaniu ukazywały się na paskach bibuły „plamy” kationów Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ca^{+2} i Al^{+3} wykryte w próbkach skał (ryc. 2). Kontury barwnych plam obrysowane są zwykłym ołówkiem. Chromatogramy wykazują zróżnicowany kształt plam oraz różne usytuowanie plam na pasku charakterystyczne dla poszczególnych kationów. Uzyskane plamy określają swym położeniem wartość współczynnika R_f .

$$R_f = \frac{\text{odległość od środka plamy do miejsca startu}}{\text{odległość od miejsca startu do czoła fali}}$$

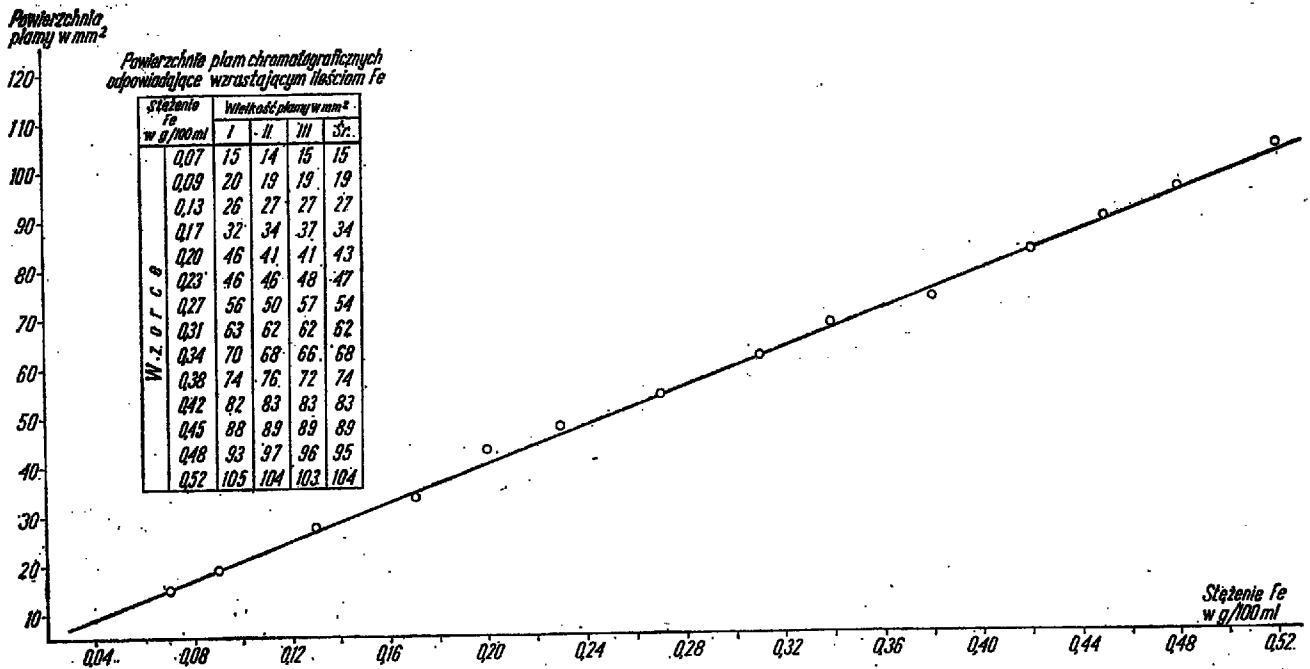
W wykonanych badaniach współczynniki R_f wykazały dużą stałość dla poszczególnych kationów przy wielokrotnym powtarzaniu analiz.

Ilość przygotowanych naważek 5 g, 2 g i 1 g wynosiła 857 próbek. Nakropiono, schromatografowano i wywołano dla oznaczenia Fe, Mn, Ca i Al ogółem 7713 pasków bibuły, ponieważ wykonywano po 3 równoległe oznaczenia. Jako materiał dokumentujący dla analizy ilościowej przyjęto 5922 wywołanych chromatogramów, odpowiadających 658 próbkom skalnym.

ANALIZA ILOŚCIOWA

Wybrane chromatogramy w ilości 5922 poddano analizie ilościowej. Zastosowano najprostszy ogólnie przyjęty sposób oznaczania ilości substancji z chromatogramów przez porównanie wielkości i natężeń barwy zaznaczającej się jako „plama” na chromatogramie z wielkością i barwą plam wzorcowych. Wzorce odpowiadają wiadomym ilościom substancji. W tym celu przygotowano wzorce dla poszczególnych kationów.

a) Przygotowanie wzorców. Roztwory wzorcowe dobrano, tak aby były możliwie najbardziej zbliżone swym składem do roztworów badanych. Zestawienie wzorców wraz ze sposobem ich przygotowania przedstawiono w tab. III. Chromatogramy wzorców przygotowywano, rozwijano i wywoływano dokładnie w ten sam sposób, jak chromatogramy



Ryc. 3. Wykres wzorcowy wzrastających ilości żelaza.

Fig. 3. Standard diagram for the increasing iron contents.

roztworów badanych w analizie jakościowej. W oparciu o chromatogramy wzorcowe wykreślono krzywe wzorcowe dla żelaza, manganu, wapnia i glinu. Wykresy wzorcowe ilustrują zależność pomiędzy powierzchnią plamy danego kationu, a jego stężeniem w roztworze (ryc. 3).

Warunkiem dokładności analizy ilościowej jest równoległe chromatografowanie wzorców i próbek badanych w takich samych warunkach, tj. jednocześnie w jednej komorze. W laboratorium Katedry Geologii UAM takie postępowanie przy seryjnych badaniach było niemożliwe ze względu na małą pojemność komór (ryc. 1) w stosunku do dużej ilości materiału badanego. Z konieczności ilościowe oznaczenie kationów oprócz musiano na stałym porównywaniu z 1 wzorcem podstawowym. Co pewien czas wykonywano jednak (w celach kontroli) równoległe z postępowaniem pracy nowe chromatogramy wzorcowe. Zaobserwowane różnice wielkości „plam” utrzymywały się stale w granicach 1 do 3 mm²; w seryjnych badaniach ta drobna niezgodność mieści się całkowicie w normach dopuszczalnego odchylenia.

b) Sposób oznaczania ilościowego kationów ujawnionych na chromatogramach. Przy odczytywaniu ilości badanego kationu posłużono się metodą planimetrycznego porównania powierzchni uzyskanej plamy z odpowiadającej jej wzorcem. Obliczoną za pomocą kalki milimetrowej powierzchnię plamy w mm² (średnią z 3 równoległych oznaczeń) nanoszono na wykres wzorcowy, co pozwoliło odczytać odpowiadające jej stężenie. Wielkości stężenia przeliczano następnie na procentową zawartość danego kationu w substancji badanej według poniżej podanego przykładu.

Średnia wielkość plamy dla kationu Fe w jednej z próbek skalnych wynosi 95 mm². Powierzchni tej plamy na wykresie wzorcowym odpowiada stężenie = 0,48 g/100. Przygotowany roztwór badany zawierał 5 g próbki skalnej w 50 ml, co odpowiada stężeniu 10 g/100 ml, a zatem:

$$\begin{array}{l} 10,0 \text{ g} \text{ --- } 100\% \\ 0,48 \text{ g} \text{ --- } x \\ \hline x = \frac{0,48 \text{ g} \cdot 100\%}{10 \text{ g}} = 4,8\% \text{ Fe} \end{array}$$

Obliczona w ten sposób procentowa zawartość Fe w próbce skały = 4,8% oznacza, że w 100 g skały znajduje się 4,8 g czystego żelaza, a więc 1 kg skały zawiera 48 g Fe. W celu uproszczenia obliczeń dla 4 kationów w badaniach seryjnych wyznaczono dla poszczególnych stężeń badanych roztworów stałe mnożniki według prostej zależności proporcjonalnej:

Ilość naważki [g] zawartej w 50 ml roztworu	Mnożnik
5	10
2	25
1	50

Przy użyciu powyższych mnożników można było bezpośrednio odczytać z krzywych wzorcowych procentową zawartość danego kationu w analizowanej próbce skalnej, stosując wzór: mnożnik x stężenie = %/o. Przykłady uproszczonego obliczenia dla kationu Fe.

Tabela IV

Ilość naważki [g] zawarta w 50 ml roztworu	Mnożnik	Stężenie według wykresu wzorców	Procentowa zawartość kationu Fe
5	10	0,480	4,80
2	25	0,275	6,88
1	50	0,418	20,90

W podany powyżej sposób obliczono powierzchnię plam chromatograficznych w mm² i procentową zawartość kationów dla wszystkich przebadanych próbek skalnych.

WYNIKI I OCENA PRZYDATNOŚCI METODY

Wyniki liczbowe procentowej zawartości kationów, uzyskane z 658 analizowanych próbek skał, kształtują się następująco:

- 658 próbek, tj. 100% zawiera Fe w ilości od śladu do 24,8% wag.
- 93 próbki, tj. 14% zawiera Mn w ilości od śladu do 3,1% wag.
- 214 próbek, tj. 33% zawiera Ca w ilości od 0,0% do 37,8% wag.

601 próbek, tj. 91% zawiera Al w ilości od 1,0% do 12,0%, wag.

Znaczna rozpiętość w procentowej zawartości kationów, uchwycona w próbkach skał, świadczy o wysokiej czułości metody chromatograficznej w badaniach skał ilowych. Zaznaczyć jednak należy, że obecność glinu badana przez fluorescencję płamy barwnej uchwytna jest wzrokowo, gdy występuje w ilości od 1% wzwyż. Wyniki badań związane z próbkami skał poprzez zestawienia tabelaryczne, ilustrację graficzną w postaci krzywych zmienności ilościowej w procentach wzdłuż profilu litologicznego, diagramy kołowe, profile korelacyjne itp. Analiza ilościowa 4 wybranych kationów w osadowych skałach ilowych wykazała: a) zróżnicowanie ich ilości dla skał odmiennych wiekiem i b) stałość ilości przy badaniu tego samego poziomu w próbkach z różnych, nieraz odległych otworów wiertniczych.

Na podstawie zmienności ilościowej kationów wyznaczono i udokumentowano granice stratygraficzne, wykazujące trójdzielność młodszego neogenu. Granice, uzyskane metodą chromatograficzną, oddzielają osady plejstocenu od pliocenu górnego, pliocen górny od dolnego, pliocen dolny od mio-pliocenu oraz mio-pliocen od miocenu. Znajduje to potwierdzenie w badaniach palinologicznych Zakładu Ziół Węgla Brunatnych IG.

Osiągnięte wyniki w całej rozciągłości podkreślają przydatność metody chromatograficznej w badaniach skał ilowych. Zachęćmy one autorkę do kon-

SUMMARY

Paper partition chromatography was used to reveal the quantitative variations in the concentrations of Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , and Al^{+3} cations in clay sediments. The following deposits were chromatographically examined: the Pleistocene, the whole succession of the Late Neogene clay sediments i.e. the „Poznań clays” and their basal beds representing the intermediate links between the clay sediments and the Miocene series of sands and brown coal. A total number of 658 samples from bore-holes and exposures were examined. The results of 5922 chromatographic tests have shown a wide range of concentrations of the cations examined.

A quantitative analysis of four selected cations has revealed: a) their quantitative differentiation in rocks differing as to their ages b) their constant amounts in samples from the same horizon from different bore-holes sometimes situated far apart from each other. On the basis of the varying concentrations of the cations the stratigraphical boundaries within the Upper Neogene have been established. They show that the Late Neogene can be divided into three divisions. The boundaries established by chromatographic methods separate the Pleistocene from the Upper Pliocene, the Upper Pliocene from the Lower, the Lower Pliocene from the Mio-Pliocene, and the Mio-Pliocene from the Miocene.

The results obtained indicate the chromatographic method to be a very sensitive one and suitable for examining clay rocks.

tynuowania tych badań, rozszerzając ich zakres o wykrywanie w osadach ilowych obecności magnezu, często towarzyszącemu wapniowi, a także alkaliów, których ilościowe występowanie może określać środowisko sedymentacji.

LITERATURA

1. Kański M. — Zastosowanie chromatografii dla celów analizy ilościowej. Chromatografia. Opr. zb. rozdz. XVI., 396—414. PWN, 1957.
2. Lewandowski A. — Chromatografia bibułowa substancji nieorganicznych. Ibidem, rozdz. XXV, s. 689—730.
3. Lewandowski A., Bąkówna J., Dworakowska W., Gólnikówna Z. — O bezpośrednich oznaczeniach ilościowych metodą chromatografii rozdzielczej. Pozn. Tow. Przyj. Nauk. Wyd. Mat.-Przyr. T. VII, z. 5 PWN, 1956.
4. Opieńska-Blauth J. — Rozwój chromatografii bibułowej. Chromatografia. Opr. zb. rozdz. I, s. 19—27, Technika chromatografii bibułowej, rozdz. XV, s. 331—395, PWN, 1957.
5. Ritschie A. S. — Chromatography in Geology. Series: Methods in geochemistry and geophysics. Els. Publ. Company, 1964.
6. Waksmundzki A. — Rozwój i charakterystyka rodzajów chromatografii. Chromatografia. Opr. zb., rozdz. II, s. 29—39, Teoria procesu chromatograficznego, rozdz. III, s. 47—49. PWN, 1957.

РЕЗЮМЕ

При помощи разделительного хроматографического метода определялись количественные содержания катионов Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} в глинистых осадках, к которым относятся: плейстоценовые отложения, полный разрез глинистых отложений младшего неогена (познанские глины) и подстилающие их слои, составляющие переход в миоценовую песчано-углистую серию. Исследовано 658 образцов пород из ядра буровых скважин и обнажений. Результаты 5922 хроматографических анализов дали возможность установить значительные колебания в содержании катионов.

Количественный анализ 4 избранных катионов показал, что в разновозрастных породах они представлены в разном количестве, а в разновозрастных породах одного и того же горизонта, даже по значительно отдаленным скважинам, их количество не меняется. По колебаниям содержания катионов выделены стратиграфические границы, определяющие трехчленность младшего неогена. На основании данных получены границы между плейстоценом и верхним плиоценом, верхним и нижним плиоценом, нижним плиоценом и мио-плиоценом, мио-плиоценом и миоценом.

Полученные данные свидетельствуют о большой чувствительности хроматографического метода и его пригодности для исследования глинистых пород.