

METODA ANALIZY UZIARNIENIA SKAŁ DROBNOZIARNISTYCH ZA POMOCĄ KOLORYMETRU

UKD 552.123.4:550.84:535.6

Uziarnienie jest jedną z podstawowych własności strukturalnych skał osadowych. Szczegółowo opracowane uziarnienie dostarcza informacji na temat przebiegu i dynamicznych warunków sedymentacji. Rozsiew ziarn o średnicach większych niż 0,06 mm określa się zwykle na sitach, natomiast cząstki drobniejsze niż 0,06 mm analizowane są metodami pośrednimi opartymi na szybkości swobodnego opadania lub przepływu okruszków skalnych w środowisku ciekłym (3, 4).

W ostatnich latach ukazały się w USA i Australii interesujące prace omawiające teorię i zastosowanie nowej metody określania uziarnienia (7, 9) tzw. metody fotoekstynkcji. Po raz pierwszy zastosował ją L. A. Wagner (12) w 1933 r. dla mierzenia pylistych cząstek cementu, ale dopiero w 1953 r. H. E. Rose opracował szczegółowo teorię metody fotoekstynkcji, sprawdzając ją eksperymentalnie.

W Zakładzie Zdjęć Geologicznych Niżu IG podjęto próbę przystosowania fotokolorymetru (model KF 3), produkcji Warszawskich Zakładów Aparatury Laboratoryjnej, do pomiarów metodą fotoekstynkcji. Po raz pierwszy taką adaptację kolorymetru seryjnej produkcji przeprowadził w 1963 r. K. G. Mc Kenzie (7). Wobec pozytywnych rezultatów wymienionych prób opracowano szczegółową technikę prowadzenia pomiarów uziarnienia na kolorymetrze KF 3 oraz wykonano analizy porównawcze metodą pipetową jako najdokładniejszą ze stosowanych dotychczas.

ZARYS TEORII METODY FOTOEKSTYNKCJI

W większości metod sedymentacyjnych mierzy się zmiany gęstości zawiesiny (np. metoda areometryczna, pipetowa); metoda fotoekstynkcji polega na pomiarze zmian natężenia światła przechodzącego przez zawieszoną cząstek w cieczy. Przejściu wiązki promieni świetlnych przez polidispersyjną zawieszoną cząstek o średnicy mniejszej niż 60 mikronów towarzyszy kilka zjawisk optycznych. Należą do nich: rozpraszanie, pochłanianie i depolaryzacja światła. W metodzie fotoekstynkcji mierzy się efekt pochłaniania światła przez zawieszoną i stąd, zgodnie z prawem Stokesa, określa się zawartość cząstek o różnej średnicy. Dla określenia ilości światła pochłoniętego przez zawieszoną mierzy się I_0 , tj. natężenie światła padającego oraz I_n — natężenie światła przechodzącego.

H. E. Rose (8) wykazał, że współzależność między tymi dwoma wartościami jest spełniona równaniem:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = kCl \sum_{d=0}^D K_x n d_x^2 \dots [1]$$

gdzie:

- k — określa kształt i orientację cząstek,
- C — koncentrację roztworu w g/cm^3 ,
- l — długość drogi promieni świetlnych w naczyniu pomiarowym,
- K_x — współczynnik pochłaniania światła przez cząstki o średnicy d_x ,
- n — liczbę ziarn o średnicy d_x na 1 gram próbki.

Wartości k , C i l są stałe podczas wykonywania pomiarów. Wielkość współczynnika K_x odczytuje się z krzywej skonstruowanej przez Rose (8). Zmienność

K_x sprowadza się tu do problemu zachowania się dielektrycznej bryły sferoidalnej w polu elektromagnetycznym. Aby powyższe równanie [1] było prawdziwe muszą być spełnione następujące warunki:

- cząstki osadu są zupełnie nieprzezroczyste,
- zachowane jest swobodne opadanie cząstek w naczyniu,
- współczynnik K_x obejmuje wszystkie odchylenia (wartości światła pochłanianego) od powszechnych praw optyki geometrycznej.

H. E. Rose (8) i G. Simmons (9) stwierdzili niezależnie od siebie, że powyższe warunki spełniane są należycie dla cząstek o średnicy 2—60 mikronów.

WYPOSAŻENIE APARATUROWE

Dla prowadzenia pomiarów metodą fotoekstynkcji zastosowano standardowy fotokolorometr elektryczny, model KF 3 produkcji Warszawskich Zakładów Aparatury Laboratoryjnej. W osłonie metalowej kuwet pomiarowych tzw. koszyczku zwiększono wysokość szczeliny do 3 cm. Do pomiarów używano kuwety „50” o wymiarach 50 x 40 x 20 mm, sporządzonej ze szkła optycznego. Dla usunięcia błędów związanego z podwyższeniem temperatury roztworu podczas pomiaru przyjęto krótszy czas opadania cząstek o średnicy poniżej 10 mikronów; stwierdzono bowiem eksperymentalnie, że po upływie 3 min. temperatura roztworu wzrasta o 1—2°C. Przy wysokości słupa wody 3 cm opadają cząstki o średnicy 10—15 mikronów. Do określenia czasów opadania cząstek używano sekundomierza.

PRZEBIEG ANALIZY UZIARNIENIA METODĄ FOTOEKSTYNKCJI

Analiza uziarnienia metodą fotoekstynkcji składa się z czterech etapów: wydzielania frakcji drobnych, rozdrabniania (dyspergacja), pomiaru, obliczenia.

Na wstępie należy podkreślić, że wyniki analiz uziarnienia dla frakcji drobnoziarnistych mają raczej wartość porównawczą niż absolutną. W opisywanej metodzie efektywność rezultatów zależy przede wszystkim od stopnia zdyspergowania osadu i techniki pomiarowej. Rezultaty te są ze sobą porównywalne, lecz nie muszą reprezentować stanu osadu w jego naturalnym środowisku, zwłaszcza iż osad naturalny różni się od założeń przyjętych we wzorze Stokesa pod dwoma względami: jest on rzadko monomineralny, a jego cząstki nie są kulami. Błąd związany z pierwszym względem usuwa się przez dokładne określenie ciężaru właściwego próby (średniego dla wszystkich analizowanych cząstek). Jak dowiedli w bardzo obszernej monografii Schulz, Wilde i Albertson (11) wpływ kształtu cząstek na szybkość ich opadania jest jednak znikomy (błąd rzędu czwartego miejsca po przecinku); po drugie Rose (8) i tak przyjął w swoich obliczeniach i eksperymentach, iż kształt cząstek drobnych jest zbliżony do soczewek, co jest dotychczas najbliższe prawdy.

1) Wydzielenie frakcji drobnych: 10 g próbki powietrznie suchej przemyto wodą destylowaną na sicie o oczkach 0,06 mm. Przesącz zebrało do parownicy i odparowano na łaźni wodnej w temp. 60°C. Frakcje grubsze wysuszono i zważono, a z różnicy wagi początkowej i wagi części grubszych od 0,06 mm, uzyskuje się zawartość procentową frakcji drobniejszych. Ze sproszkowanej i wymieszanej masy frakcji drobnych pobiera się ok. 0,2 g i przenosi do naczynia o po-

jemności 100 ml (najlepsza kolba, erlenmajerka z korkiem).

2) Rozdrabianie. Na podstawie doświadczeń wielu autorów (1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10) i własnych zastosowano do dyspergacji osadu 0,1 N roztwór NaOH. Dyspergację prowadzono na zimno, wlewając do kolbki z preparatem 50 ml wymienionego roztworu NaOH i dodając do niego 50 ml wody destylowanej. Po 24 godzinach uzyskuje się zadowalającą dyspergację cząstek (6). Ze względów praktycznych przygotować można jednocześnie kilkadziesiąt próbek, by następnego dnia rozpocząć pomiary.

3) Pomiar. Roztwór wzorcowy (50 ml 0,1 N NaOH + 50 ml wody destylowanej) wlewa się do kuwетки, którą wstawia się w lewą przegrodę koszyczka kolorymetru i następnie wsuwa do aparatu. Po włączeniu kolorymetru i nastawieniu strzałki galwanometru na zero wprowadza się tę kuwետkę w bieg promieni świetlnych i ustawia skalę aparatu na 100% przepuszczalności. Gdy strzałka galwanometru ustawi się ponownie na zero (po ok. 10 min.) wysuwa się koszyczek z kolorymetru i w prawą jego przegrodę wstawia się drugą kuwետkę z zawieszoną analizowanym osadu. Kolbkę z przygotowanym preparatem zawieszony należy wstrząsać ok. 1 min., a następnie szybko przelać roztwór do kuwетки napełniając ją do wysokości 7 mm od górnego brzegu. Kuwետkę z zawieszoną wstrząsa się silnie dla wymieszania, szybko wstawia do koszyczka kolorymetru, wsuwając go w bieg promieni świetlnych, jednocześnie uruchamiając sekundomierz. Odczyty natężenia światła przechodzącego przez zawieszinę wykonuje się w odstępach czasu wyliczonych ze wzoru Stokesa. Po wykonaniu odczytów wysuwa się kuwետkę z badanym osadem, przelewa roztwór do kolby (możliwość wielokrotnego powtórzenia pomiarów) i sprawdza galwanometr na zero przy 100% przepuszczalności, kuwետką z roztworem wzorcowym; jednocześnie przygotowuje się następną próbkę do analizy.

4) Obliczenia wyników. Przed rozpoczęciem analizy należy przygotować tabelę prędkości opadania cząstek osadu o danym ciężarze właściwym. W Pracowni Badań Czwartorzędu wykonano dotychczas analizy uziarnienia opisywaną metodą dla osadów, których ciężar właściwy oscylował między wartościami 2,65 a 2,72 g/cm³. Dla tych osadów wyliczono czasy opadania cząstek o średnicy od 1 do 60 mikronów, w interwale co 5 mikronów. Do wyliczeń zastosowano wzór Stokesa:

$$V = \frac{g(D_1 - D_2)d^2}{18n} \dots \dots [2]$$

gdzie:

- V — prędkość opadania cząstek w cm/sek,
- g — przyspieszenie grawitacyjne (dla Warszawy),
- D₁ — c.wł. badanego osadu w g/cm³,
- D₂ — c.wł. wody w danej temperaturze (do piątego miejsca po przecinku),
- d — średnica cząstek w cm,
- n — współczynnik lepkości wody w poсах (do piątego miejsca po przecinku).

Zastosowanie tak dokładnych wartości do wzoru Stokesa było konieczne ze względu na krótką drogę opadania cząstek (3 cm) w kolorymetrze. Istniejące już tabele czasów opadania cząstek (3, 11) nie podają dla jakiej miejscowości wykonane były obliczenia (wartość g), a gęstość wody przyjęta jest zwykle za 1,0. Określenie odcinka czasu (t) potrzebnego do opadnięcia cząstki o danej średnicy ułatwia wzór:

$$t = \frac{s}{v} [3]$$

gdzie: S — droga opadania (w kolorymetrze KF 3 = 3 cm).

Po odczytaniu interwałów czasu opadania cząstek z przygotowanych tabel sporządza się rejestr wartości natężenia światła przechodzącego przez mierzoną za-

wieszinę (I_n). W rejestrze tym odnotowuje się jednocześnie wartości I₀/I_n i logarytm naturalny tych wartości pomnożony przez 100, dla ułatwienia późniejszych przeliczeń. Przykład takiego rejestru wyników podaje tab. I:

Tabela I

Ø	Czas opadania (t) dla h = 3 cm	I _n	I ₀ /I _n	ln I ₀ /I _n x 100
1	2	3	4	5
55	12 ^s	13,0	7,69	203,99
50	14 ^s	13,6	7,35	199,47
45	17 ^s	14,1	7,09	195,87
40	21 ^s	14,8	6,76	191,10
35	28 ^s	15,7	6,37	185,14
30	38 ^s	16,8	5,95	178,34
25	55 ^s	18,1	5,52	170,83
20	01 ^m 26 ^s	19,7	5,08	162,53
15	02 ^m 32 ^s	22,7	4,41	146,38
10	05 ^m 36 ^s	28,4	3,52	125,84
6	15 ^m 28 ^s	37,4	2,67	98,40
5	22 ^m 16 ^s	42,1	2,38	86,50

t = 19°C; D₁ = 2,68 g/cm³; I₀ = 100.

Ponieważ autor wyliczył* już wszystkie wartości ln I₀/I_n × 100 dla odczytów od 0,0 do 100%, w interwale 0,1%, więc w dalszych pracach zbyteczne jest zestawienie rubryki 4 (wartości I₀/I_n) i żmudne liczenie tych logarytmów.

Wspomniane logarytmy naturalne I₀/I_n × 100 stanowią wartości odniesienia (rzędne) do przeliczenia wykonanych pomiarów kolorymetrycznych na procenty wagowe. Dla uniknięcia zbędnych opisów przytoczono przykład pełnej tabeli przeliczeniowej (tab. II).

Tabela II

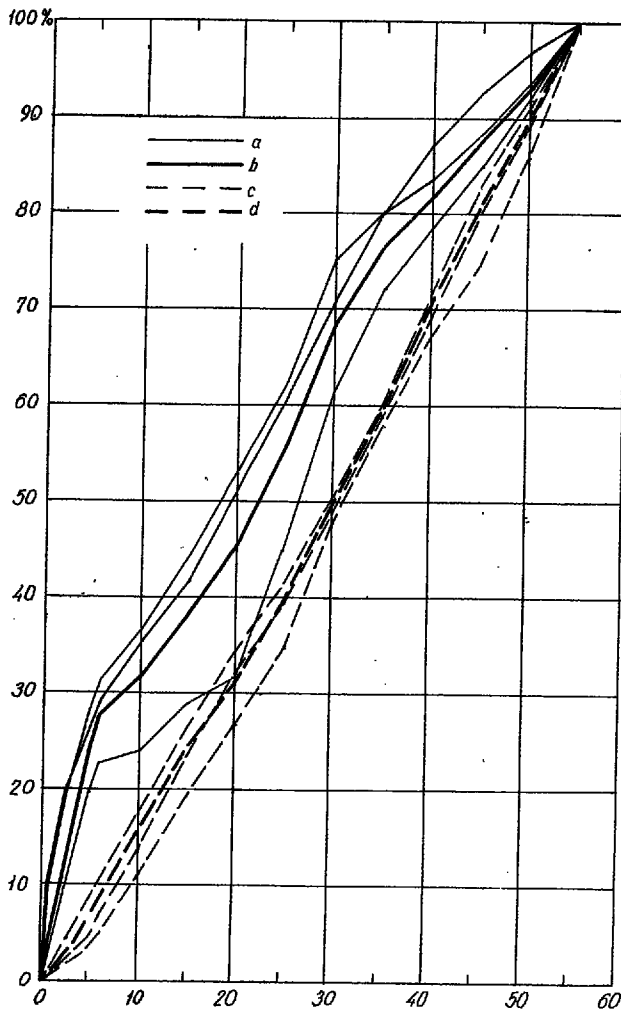
OBLICZENIE PROCENTÓW WAGOWYCH UZIARNIENIA Z WARTOŚCI ln I₀/I_n × 100

Ø w mikronach	Rzędne	Różnica rzędnych	x ₄ = średni przedział klasowy x poz. 3	K _x	4:5	Procenty	Suma %
1	2	3	4	5	6	7	8
0-5	86,50	86,50	216,25	2,82	76,68	4,94	4,94
5-10	98,40	11,90	65,45	2,24	29,22	1,88	6,82
10-15	125,84	27,44	219,52	2,04	107,61	6,93	13,75
15-20	148,38	22,54	281,75	1,97	143,02	9,20	22,95
20-25	162,53	14,15	247,63	1,80	137,57	8,85	31,80
25-30	170,83	8,30	186,75	1,62	115,28	7,42	39,22
30-35	178,34	7,51	206,52	1,49	138,60	8,92	48,14
35-40	185,14	6,80	221,00	1,40	157,86	10,16	58,30
40-45	191,10	5,96	223,50	1,35	165,56	10,66	68,96
45-50	195,87	4,77	202,73	1,31	154,76	9,96	78,92
50-55	199,47	3,60	171,00	1,27	134,65	8,76	87,59
	203,99	4,52	237,30	1,23	192,93	12,42	100,00
				Suma	1553,74		

PORÓWNANIE METODY FOTOEKSTYNYKCI Z INNYMI METODAMI ANALIZ UZIARNIENIA

Mimo iż prekursorzy metody fotoekstynkcji wykazali już jej wyższość nad stosowanymi obecnie najpowszechniej metodami: pipetową, hydrometryczną, mi-

* Tabela wartości zawierająca wymienione logarytmy naturalne jest do uzyskania u autora w Instytucie Geologicznym w Zakładzie Zdjęć Geologicznych Niżu.



Zestawienie wyników analiz uziarnienia metodą pipetową i fotoekstynkcji.

a — krzywa uziarnienia z analizy pipetowej, b — średnia krzywa z analizy pipetowej, c — krzywe uziarnienia z analizy metodą fotoekstynkcji, d — średnia krzywa z analizy metodą fotoekstynkcji.

Comparison of the results of grain size analysis made by means of pipette method and of photoextinction method.

a — grain size curve from the pipette analysis, b — mean curve from the pipette analysis, c — grain size curves from the analysis made by means of photoextinction method, d — mean curve from the analysis made by means of photoextinction method.

kropkopową itd. (2, 7, 9), autor artykułu przeprowadził ponownie porównanie metody fotoekstynkcji z metodą pipetową uważaną za najdokładniejszą z metod sedymentacyjnych (1, 3, 5, 10). Pomiarów próbnę wykonano na próbkach mułków lessopodobnych pochodzących z wierceń w Podgłębokim i Ferdynandowie. Z każdej próbki przygotowano po 3 preparaty. Każdy z nich mierzono trzykrotnie, a niektóre sześciokrotnie (dla sprawdzenia powtarzalności wyników). Szczupłość miejsca nie pozwala niestety na przedstawienie pełnego materiału dokumentacyjnego. Na ryc. pokazano tylko porównanie wyników analiz uziarnienia metodą fotoekstynkcji i pipetową dla tej samej próbki. Na podstawie opracowania statystycznego wszystkich otrzymanych rezultatów (odchylenia standardowe, wariancje, mediany, średnie arytmetyczne) można stwierdzić dużą przewagę metody fotoekstynkcji nad pipetową. Przewaga ta wyraża się większą powtarzalnością pomiarów (vide rycina), znikomym rozproszeniem wyników analizy, a co najważniejsze większą dokładnością pomiarów. Takie rezultaty są

w pełni zgodne z wcześniejszymi wnioskami H. E. Rose, G. Simmons, czy też K. G. McKenzie (7, 8, 9). Trzeba tu jeszcze podkreślić, że w metodzie pipetowej niemożliwe jest oznaczanie zawartości cząstek w interwale średnic 5 mikronów, ponieważ nawet przy stosowaniu bardzo małej pipety (10 ml) czas jej napełniania jest dłuższy niż odstęp czasu między kolejnymi pomiarami, tj. napełnieniami tej pipety. Z drugiej strony niemożliwe jest powtórzenie pomiarów na tym samym preparacie ze względu na progresywne zmniejszanie się ilości zawiesziny pobieranej pipetą.

ZALETY I WADY METODY FOTOEKSTYKNCJI

Doświadczenia własne oraz spostrzeżenia innych użytkowników metody fotoekstynkcji pozwalają zestawić najważniejsze jej zalety i wady. Do zalet należy:

- szybkość wykonania analizy (ważne przy pracach masowych) równa w przybliżeniu 1 godz., przy interwale pomiarów co 5 mikronów (przy wizualnej rejestracji wyników),
- wysoką dokładność i powtarzalność wyników pomiarów,
- możliwość zainstalowania automatycznej rejestracji pomiarów (skraca ją jeszcze o połowę i tak krótki czas wykonania analizy), wykluczona w metodach pipetowej czy aerometrycznej,
- mała objętość próbki potrzebnej do analizy (ważne dla próbek pochodzących z rdzeni małosrednicowych),
- dostępność i prostotę techniki pomiarowej oraz aparatury, umożliwiającą szerokie stosowanie tej metody nie tylko w badaniach podstawowych, lecz i w laboratoriach przemysłowych, np. przemysłu cementowego.

Wady metody fotoekstynkcji:

- użyteczność metody tylko w zakresie średnic od 2 do 60 mikronów, (pyły, lessy, mułki),
- przyjęcie sztucznych warunków podczas wykonywania analizy (to samo zastrzeżenie odnosi się do wszystkich metod sedymentacyjnych).

LITERATURA

1. Dobrzański B. — Ustalenie metodyki oznaczania składu mechanicznego gleb. Roczn. Glebozn. dod. do t. 7, Kraków 1958.
2. Herdan G. — Small particle statistics. Houston 1953.
3. Köster E. — Granulometrische und morphometrische Messmethoden an Mineralkörnern, Steinen und sonstigen Stoffen. Stuttgart 1964.
4. Krumbein W. C. — A history of the principles and methods of mechanical analysis. J. Sed. Petr., t. 2, Menasha 1932.
5. Krumbein W. C. — The mechanical analysis of fine grained sediments. J. Sed. Petr., t. 2, Menasha 1932.
6. Langier-Kuźniarowa A. — Wpływ stabilizatorów na substancję ilastą w analizie granulometrycznej. Kw. geol. 1961, t. 5, z. 1.
7. McKenzie K. G. — The adaptation of a colorimeter for measuring silt-sized particles — a rapid photo-extinction (PE) method. J. Sed. Petr., t. 33, Menasha 1963.
8. Rose H. E. — The measurement of particle size in very fine powders. Const. a Comp. Ltd, London 1953.
9. Simmons G. — The photo-extinction method for the measurement of silt-sized particles. J. Sed. Petr., t. 29, Menasha 1959.
10. Strachow N. M. — Metody izuczenija osadocznych porod. Moskwa 1957.
11. Schulz E. F., Wilde R. H., Albertson M. L. — Influence of shape on the fall velocity of sedimentary particles. Colorado Agric. a Mech. Coll., Fort Collins 1952.
12. Wagner L. A. — A rapid method for the determination of the specific surface of portland cement, Am. Soc. f. Testing Mats. Proc., 1933, t. 33.

SUMMARY

The article presents a theory and describes the technique of measuring grain size of fine-grained rocks using the method of photoextinction. The method consists in measuring the intensity of the light that passes through the suspension of particles in a fluid, by means of standard colorimeter. Under proper measuring conditions the natural logarithm of intensity of transmitted light is a function of presence of the particles having a determined diameter. Basing on his own experiments and on the existing literature data, the present author discusses all merits and demerits of the method considered.

РЕЗЮМЕ

В статье даются теоретические основы и техника замеров правулометрического анализа мелкозернистых пород методом фотоэстинкции. Метод состоит в определении силы света, проходящего через взвесь частиц в жидкости, при помощи обыкновенного колориметра. При соблюдении соответствующих условий замеров натуральный логарифм силы проходящего света представляет функцию содержания частиц определенного диаметра. На основании собственных опытов и литературных данных автор обсуждает преимущества и недостатки этого метода.