

SZYBKIE METODY TERMICZNE MINERALOGICZNEJ ANALIZY FAZOWEJ

USTALENIE jakościowego i ilościowego składu mineralnego pelitycznych utworów osadowych (iły, węglany Ca, Mg, Fe i Mn, mangle itd.) natrafiało do niedawna na bardzo poważne trudności. Stosowana od lat dwudziestych naszego stulecia metoda chemicznej analizy racjonalnej, polegającej na stosowaniu bardziej lub mniej selektywnych rozpuszczalników, nie dała mimo pewnych niewątpliwych korzyści zadowalającego z naukowego punktu widzenia rozwiązania tego problemu.

Dopiero zastosowanie rentgenowskiej metody proszkowej Debye'a oraz analizy termicznej rozpoczęło okres szybkiego, opartego na mocnych i ścisłych podstawach, rozwoju mineralogii i petrografii pelitycznych skał osadowych.

Najbardziej uniwersalna ze wszystkich metoda rentgenowska mimo swych ogromnych zalet odznacza się również i słabymi stronami. Do tych należałoby zaliczyć niemożność dokładniejszych ilościowych oznaczeń składników badanego obiektu, wysoka cena aparatury, konieczność stosowania w szeregu przypadków (minerały ilaste) nie wyrabianych na ogół seryjnie (kamer specjalnego typu oraz dość znaczna pracochłonność oznaczeń. Dlatego też nie może być ona tymczasem uważana za metodę, którą dałoby się zastosować w każdej bez wyjątku placówce naukowej, zajmującej się badaniem osadów pelitycznych.

Wskutek tego w praktyce laboratoryjnej licznych ośrodków badawczych bodaj najszersze zastosowanie zyskały sobie metody termiczne, przy czym znana od początku naszego stulecia (Kumańkow, Friedrich i in.) metoda statycznej analizy wagowej zastąpiona została ostatnio przez znacznie szybszą i wygodniejszą analizę różnicową. Niewątpliwie zalety tej metody nie mogą jednak zaciemnić faktu, iż nawet w najbardziej ustalonych warunkach pracy aparatury i przy badaniu utworów osadowych, złożonych z minerałów o wystarczająco różnych charakterystykach termicznych, nie pozwalała ona na ustalenie zawartości w skale poszczególnych faz mineralnych z większą dokładnością niż ok. 10%. Ponieważ w związku z ciągłym, niezmiernie szybkim rozwojem nauki o pelitycznych skałach osadowych rosła również stale wymagania ilościowe odnośnie do stosowanych metod, powstała konieczność uzupełnienia metody różnicowej równie szybkimi i prostymi, lecz ścisłszymi liczbowo oznaczeniami wagowymi.

Interesującym wkładem w rozwiązanie tego niezmiernie ważnego zagadnienia są opracowane ostatnio przez badaczy radzieckich E. G. Bięga (2) i A. I. Cwietkowa* (4) szybkie, proste i dokładne metody termiczne mineralogicznej analizy fazowej, oparte w jednym przypadku na ciągłym pomiarze wydzielanych podczas ogrzewania gazów, w drugim zaś — na nieprzerwanym, dynamicznym oznaczaniu strat próbki na wadze.

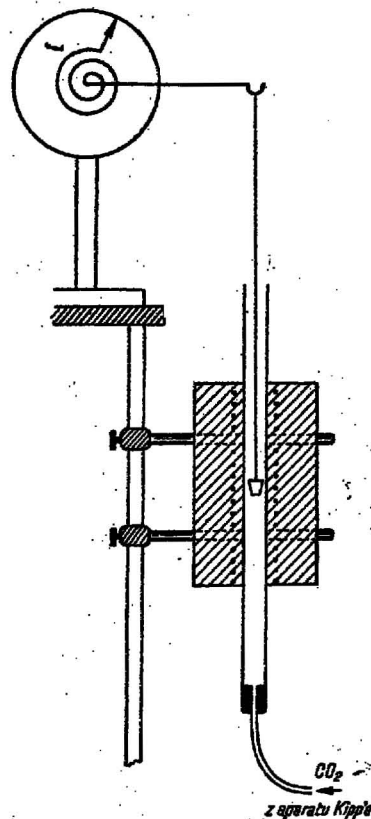
* Obszerne zreferowanie metody A. I. Cwietkowa zawiera recenzja książki A. I. Cwietkowa i E. P. Waljaszchiny — Materiały po termicznemu iśsiadowaniu minerałów, opublikowana w „Przeglądzie Geologicznym” nr 5/1956. W niniejszym artykule autor dodatkowo daje opisy aparatury i jej schemat (ryc. 1 i 3).

Metoda A. I. Cwietkowa polega na bezpośrednim oznaczaniu strat na wadze podczas prażenia przez ciągłe, dynamiczne ważenie próbki podczas jej ogrzewania.

Aparatura do tego rodzaju oznaczeń jest stosunkowo prosta. Próbkę w ilości ok. 0,200 g umieszcza się w mikrotygielku kwarcowym o pojemności 0,1—0,2 cm³ i wadze 80—150 mg, który zawieszają się za pomocą cienkiego (0,02 — 0,05 mm) drucika platynowego długości ok. 80 cm na haczyku dźwigni wagi torsyjnej, służącej do ważenia przedmiotów o masie do 500—1000 mg. Do ogrzewania stosuje się mały piec rurowy pozwalający na osiągnięcie temperatury ok. 1200°C, w którego przepęście umieszcza się rurę kwarcową lub ceramiczną długości 60 — 80 cm. Do rury tej wprowadza się zawieszony na nitce platynowej mikrotygielkę z próbką, umieszczając piec w odległości ok. 40 cm poniżej wagi, co zupełnie zabezpiecza ją przed ogrzewaniem.

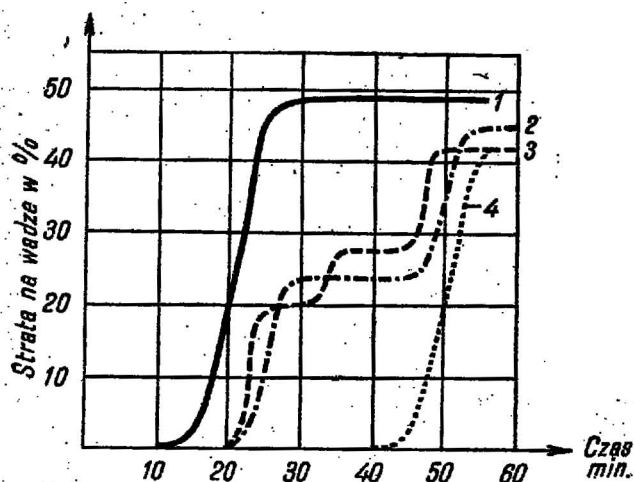
Wykonanie oznaczenia, pozwalającego na wykreślenie w ciągu niespełna 1 godziny krzywej strat na wadze badanej substancji, jest zupełnie proste i wystarczająco dokładne — błędy w odczycie nie przekraczają 0,1%.

Po zawieszeniu tygielka na druciku motuje się ich łączną masę (powinna ona wynosić nie więcej niż 200 mg), a następnie przez mały szklany lejek wysypuje ostrożnie do mikrotygielka ok. 200 mg próbki, której masę wylicza się z różnicy. Ponieważ reakcje dysocjacji termicznej węglanów przebiegają znacznie wyraziście w atmosferze dwutlenku węgla, w przypadku badania skał zawierających większe ilości tych minerałów przed rozpoczęciem doświadczenia przepuszcza się przez 10—15 min. ten gaz z aparatu Kippa, łącząc go rurką kauczukową i konikiem z dolnym wylotem rury kwarcowej (ceramicznej). Jak wykazały próby, uzyskuje się w ten sposób całkowite wyparcie przez CO₂ powietrza z przestrzeni, w której umieszczony jest tygielkę z



Ryc. 1 — Schemat aparatury A. I. Cwietkowa

próbki. Przy badaniu minerałów i skał niewęglanych przepuszczanie dwutlenku węgla jest oczywiście zbyt ciężkie. Natomiast w przypadku oznaczania składu mineralnego skał węglanowych przepuszczanie tego gazu przez przyrząd trwa przez cały czas doświadczenia. Po włączeniu ogrzewania pieca odczytywanie masy próbki przeprowadza się co minutę i na podstawie otrzymanych danych wykreśla krzywą strat na wadze jako funkcji czasu, co przy ściśle określonych warunkach ogrzewania pieca daje całkowicie porównywalne wyniki. A. I. Cwietkow podkreśla przy tym, że ogrzewanie pieca zawsze tym samym, maksymalnym prądem (ok. 6 A) stosuje on celowo z bardzo dobrym skutkiem, zyskując przy tym znaczne uproszczenie aparatury (zbędny regulator szybkości ogrzewania) a nie tracąc dzięki stosowaniu zawsze tego samego prądu na tym samym piecu stałego układu odniesienia. Poza tym przy badaniu skał węglanowych przeskakuje się dzięki temu szybciej „jałowy” dla nich termicznie zakres niższych temperatur. Otrzymane w ten sposób krzywe pozwalają w większości przypadków na ustalenie ilościowego składu mineralnego badanych skał. Są one szczególnie dogodne przy badaniu węglanów o różnych temperaturach rozkładu termicznego, czego dowodem mogą być następujące krzywe strat na wadze różnych węglanów Ca i Mg podczas ich ogrzewania przez Cwietkova w atmosferze CO₂.



Ryc. 2 — 1) - magnesyt, 2) - - - ankeryt, 3) - - - dolomit, 4)kalcyt

Warto zaznaczyć, że badanie krzywych strat na wadze ma duże znaczenie zarówno praktyczne, jak i teoretyczne. Na podstawie przytoczonej na ryc. 2 krzywej ankerytu, a ściślej — ilości wydzielonego na I i II etapie rozkładu dwutlenku węgla ustalono na przykład, że tak charakterystyczne dla krzywej termicznej różnicowej tego mineralu drugie wychylenie endotermiczne z maksimum w ok. 850° wywołane jest nie, jak przypuszczano dawniej, dalszym rozkładem MgCO₃ po utlenieniu FeO cd Fe₂O₃, lecz powstawaniem Ca₂Fe₂O₅ w wyniku reakcji powstałego z rozkładu składowej magnezowo-żelazowej ankerytu Fe₂O₃ z nierozłożonym jeszcze CaCO₃. Fakt ten został następnie całkowicie potwierdzony rentgenograficznie.

Ostatnio A. I. Cwietkow (5) zastosował opracowaną przez siebie metodę do ilościowego badania składu mineralnego skał o wysokiej zawartości gliny, złożonych z kaolinu, kwarcu, diasporu i pirofilitu.

Schemat urządzenia do tego celu przedstawia ryc. 3. Urządzenie to gwarantuje stałe położenie końcówek termopary w analizowanych próbkach, a co za tym idzie całkowitą powtarzalność i porównywalność wyników. Pozwala ono również na łatwe demontowanie aparatury przy zmianie próbki przez proste podniesienie pieca ku

górze i wysypanie zanalizowanej próbki po uprzednim zakryciu korkiem zagłębienia ze wzorcem. Podczas przygotowywania przyrządu do oznaczenia należy zwracać szczególną uwagę na to, aby tygiel nie ocierał się o boki bloku a drucik platynowy o otwór w przykrywce.

Metoda Ł. G. Bięga polega na pomiarze objętości wydzielonych w odpowiednich granicach temperatur gazów (wody, dwutlenku węgla, tlenu).

Skonstruowana przez tego badacza aparatura składa się z następującego

pieca mufłowego, próbki kwarcowej, stanowiącej naczynie reakcyjne, w którym umieszcza się próbkę substancji badanej, wąskiego węża gumowego, łączącego próbkę ze szklaną chłodnicą wężową oraz biuretki gazowej poziomej w kształcie rurki o długości ok. 60 cm i wewnętrznej średnicy 0,4 cm. Wewnątrz biuretki, zaopatrzonej z obu stron w krany trójdrożne, umożliwiające przełączanie przepływu wydzielającego się gazu w obu kierunkach (co umożliwi pomiar dowolnej objętości gazu) umieszcza się kroplę rtęci, której poruszenie się w czasie doświadczenia pozwala na śledzenie dynamiki procesu i dokładny, ze względu na niewielką średnicę biuretki, pomiar objętości wydzielającego się gazu. Gdy kropelka rtęci dojdzie do ostatniej podziałki skali, przełącza się krany i gaz przepływa przez biuretke w przeciwnym kierunku. Do pieca obok próbki z próbką wprowadza się termoparę, połączoną z miliwoltomierzem, wskazującym temperaturę pieca podczas ogrzewania. Ponieważ ze względu na częściową kondensację pary wodnej w przewodach przyrządu nie można bezpośrednio oznaczyć jej objętości, przy badaniu minerałów uwodnionych (skały ilaste, cienkawe rudy Fe, Al, i Mn) wydzielający się gaz przepuszcza się przez umieszczony w pobliżu wyjścia z pieca wodorek wapnia, wydzielający momentalnie w wyniku reakcji wymiany



równoważną ilość wodoru, którą mierzy się w biuretce gazowej. Pomiar objętości wydzielającego się gazu wykonuje się co 50°, a otrzymane wyniki przelicza się na warunki normalne wg wzoru:

$$V = \frac{p_1 V_1 T}{p(T+t)}$$

gdzie: V — rzeczywista objętość gazu w warunkach normalnych

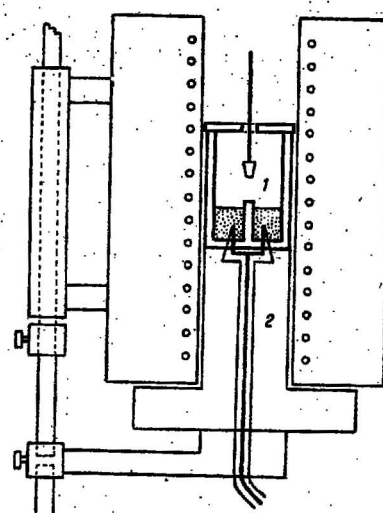
p — ciśnienie normalne (760 mm)

p₁ i V₁ — zamierzone ciśnienie i temperatura

T — temperatura bezwzględna — 273°

t — temperatura powietrza koło biuretki w skali C.

Na podstawie wyliczonych w ten sposób objętości gazu łatwo znaleźć ilość wydzielonej w odpowiednich zakresach temperatur wody lub tlenu w proc. Należy przy tym uwzględnić tzw. objętość szkodliwą, będącą miarą rozszerzenia się gazu w naczyniu reakcyjnym podczas ogrzewania, którą wylicza się uprzednio dla danego



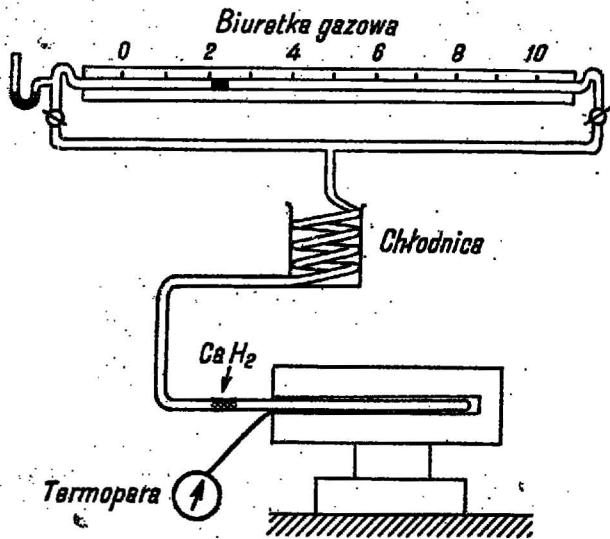
Ryc. 3 — Schemat pieca z blokiem niklowym konstrukcji A. I. Cwietkova 1) blok niklowy, 2) podstawka ceramiczna.

przyrządu, przeprowadzając próbę z substancją o znanym składzie. Objętość szkodliwa wzrasta z temperaturą i waha się zazwyczaj w granicach od ok. 0,01 cm³ w 50° do 1,3 cm³ w 800 — 1000°.

Zawartość procentową wydzielonego gazu wylicza się ze wzoru:

$$X = \frac{(V - V_0) M}{q \cdot 100}$$

gdzie: V_0 — objętość szkodliwa
 M — ciężar drobinowy gazu w g/l
 q — odważka badanej substancji w g



Ryc. 4 — Aparatura Ł. G. Bierga

Opisana powyżej aparatura z wodotwórcem wapnia przeznaczona jest do badania minerałów uwodnionych i utlenionych rud Fe i Mn, a nie można w niej oznaczać minerałów węglanowych ze względu na reagowanie CaH₂ z CO₂. Przed oznaczaniem skał tego rodzaju należy usunąć wodorek wapnia z przyrządu. Ogólnie jednak

biorąc wydatki, że do badania skał i rud węglanowych odpowiedniejsza i prostsza jest metoda dynamicznego ważenia Cwietkowa.

Zamykając to krótkie omówienie nowych, szybkich metod mineralogicznej analizy fazowej należy stwierdzić, że oba jej warianty doskonale się nawzajem uzupełniają. Cechująca je szybkość, prostota i dokładność oznaczeń zarówno minerałów prostych, jak i w skałach o niekiedy złożonym składzie stwarzają z nich niezmiernie cenne i użyteczne narzędzie w ręku badacza skał osadowych. Celem niniejszej notatki jest z jednej strony zaapelowanie do odpowiednich czynników o wytworzenie w kraju lub sprowadzenie z ZSRR kilku prostych, lecz obecnie nieosiągalnych na naszym rynku części do opisanych aparatów (dokładne wagi torsyjne na 500—1000 mg, piece rurowe, wodorek wapnia), co umożliwi szerokie rozpowszechnienie omówionych metod, z drugiej zaś strony — zachęcenie do dalszego ich opracowywania i stosowania w pracach badawczych, co niewątpliwie przyczyni się do szybszego i dokładniejszego poznania mineralogii, geochemii i petrografii naszych skał surowców osadowych.

LITERATURA

1. Andruszczenko I. F. — Mineralogija marnogancowych rud Północnego miastorożdienia. Trudy Inst. Geol. Nauk. Wyp. 150. 1954.
2. Bierg Ł. G. — Nowyj skorostnyj metod koliczestwiennogo fazowego analiza. Zaw. Łab. 1948, nr 10.
3. Cwietkow A. I. — Dinamiczeskije wzwieszwanije pri nagriewanii kak metod fazowego analiza mineralnych obrazowanij. Trudy 4-go Sow. po Eksp. Min. i Pietr. Wyp. 1, 1951.
4. Cwietkow A. I. — Nowyj skorostnyj chimiczeskij i fazowyj analiz izwiestniakow i dolomitow. Dokl. A. N. SSSR 1951, t. 79, nr 2.
5. Cwietkow A. I. — Opyt ocenki koliczestwiennogo mineralnogo sostawa niekotorych tipow wysokoglinoziemistych porod termooanaliticheskim metodom. Akad. Nauk SSSR. Trudy Inst. Geol. Nauk. Wyp. 157. Pietr. Sierija II. Moskwa 1955.