

METODA STOPNIOWEGO BARWIENIA W BARWNIKOWEJ ANALIZIE MINERAŁÓW ILASTYCH

POZNANIE SKŁADU MINERALNEGO drobno-dyspersyjnych skał osadowych oraz zależności między składem mineralnym a własnościami tych skał ma duże znaczenie nie tylko dla geologii czy petrografii, ale również dla przemysłu i techniki w ogólnym znaczeniu.

Rolnictwo, ceramika, przemysł chemiczny, geologia inżynierska, to główne dziedziny gospodarki i techniki zainteresowane analizą minerałów ilastych*.

W geologii inżynierskiej analiza mineralogiczna iłów i ogólnie frakcji ilastej pozwala na rozwiązanie wielu zagadnień związanych z przeprowadzaniem badań geologicznych oraz z przewidywaniem zachowania się gruntów po wykonaniu budowli, szczególnie budowli hydrotechnicznych. Problemy filtracji wody, osiadania gruntów, pęcznienia iłów, problemy technicznego wpływania na własności gruntów wymagają znajomości składu mineralnego iłów czy frakcji ilastej. Skład mineralny skał osadowych, a szczególnie najdrobniejszej i najbardziej aktywnej ich frakcji, ma decydujący wpływ na fizyczno-techniczne własności tych skał. Fakt ten na ogół podkreślany w literaturze zagranicznej, jest u nas nie doceniany. Powody nieuwzględniania mineralogii iłów przez naszych geologów są zrozumiałe. Badanie i analiza minerałów ilastych jest zagadnieniem trudnym i wymagającym specjalnego wyposażenia technicznego. Zwykłych sposobów analizy stosowanych w mineralogii czy petrografii nie można stosować w tym przypadku ze względu na małe wymiary badanych cząstek. Dlatego też mineralogia iłów posługuje się innymi metodami. Należy do nich przede wszystkim analiza rentgenograficzna i termiczna analiza różnicowa. Obydwie te metody, uzupełnione analizą chemiczną oraz w ostatnich latach zastosowaniem mikroskopu elektronowego czy elektronografią, są podstawą naszych wiadomości o minerałach ilastych. Metody te, jak już wspomniano, wymagają specjalnej aparatury oraz wysoko kwalifikowanych sił technicznych.

W Polsce daje się odczuwać szczególnie dotkliwie brak odpowiedniej aparatury naukowej. Fakt ten jest głównym powodem słabego rozwoju wiedzy o minerałach ilastych, co z konieczności ogranicza stosowanie tej wiedzy w praktyce naszego budownictwa i przemysłu.

W ostatnich latach w różnych ośrodkach naukowych za granicą opracowywane są prostsze, niż wymienione dotychczas, metody badania minerałów ilastych. Wykorzystywane są tu fizyczno-chemiczne własności tych minerałów. Prowadzone są próby

wykorzystania elektrochemicznych własności minerałów ilastych w procesach takich, jak: potencjometryczne i konduktometryczne miareczkowanie zawiesin iłów lub elektroforeza.

Jedną z takich metod wykorzystujących fizyczno-chemiczne własności minerałów ilastych jest metoda barwienia iłów za pomocą barwników organicznych.

Stosowanie barwników do identyfikacji minerałów znane jest już od dawna (H. Behrens 1871 r.). Wprowadzenie jednakże tej metody do mineralogii iłów datuje się dopiero od 1940 r. (1, 2).

Metoda identyfikacji minerałów ilastych za pomocą barwienia barwnikami organicznymi opiera się na następujących faktach.

1. Minerały ilaste mają zdolność adsorbowania na swej powierzchni barwników organicznych.

2. Zdolności adsorbcyjne są różne dla różnych minerałów.

3. Zaadsorbowane barwniki zabarwiają różne minerały w sposób niejednakowy.

Pierwszą opracowaną metodę identyfikacji minerałów ilastych za pomocą barwienia podali: Mielenz, King i Schielz (3). Barwili oni próbki minerałów ilastych za pomocą nitrobenzenowego roztworu różnych barwników i obserwowali zabarwienie pod mikroskopem.

Analogiczną metodę opracowała Wikułowa, stosując inne barwniki i wodę jako rozpuszczalnik (7). Opierała się ona na wynikach prac Wiedeniejewej, która pracowała nad teoretycznymi podstawami barwienia minerałów ilastych (4, 5, 6, 7).

Według tej metody próbkę iłu zawiesza się w wodzie w próbówce i barwi przez dolanie wodnego roztworu barwnika. Po wstrząśnięciu obserwuje się kolor zawiesiny.

Wiedeniejewa i Wikułowa stosowały jako barwniki benzydynę, błękit metylenowy i chryzoidynę. Benzydyna barwi minerały ilaste na różne odcienie koloru niebieskiego. Błękit metylenowy daje zabarwienie od fioletowego do błękitnego, rzadko do zielonego. Chryzoidyna wywołuje zabarwienie od żółtego do czerwonego.

Obydwa wspomniane opracowania metody barwnikowego badania minerałów glin, jakkolwiek wygodne i proste w wykonaniu, nie mogą służyć jako metoda analizy składu mineralnego iłów.

Wyniki tych metod są niepewne i niejednokrotnie, szczególnie przy braku wprawy, mogą prowadzić do wręcz fałszywych wniosków o składzie mineralnym badanego iłu. Ocena odcienia zabarwienia iłu po zadaniu barwnikiem jest przede wszystkim uwarunkowana subiektywnymi właściwościami oka obserwatora, a poza tym ogólne zabarwienie zależy nie tylko od rodzaju minerałów, lecz także od ilości dodanego barwnika czy odczynnika oraz od dyspersji

*) Naszym zdaniem przymiotnik „ilasty” jest w niniejszym artykule użyty niewłaściwie, powinno być „łowy”. Patrz: Stanisław Krajewski — Zaniedbane przymiotniki, „Przeg. Geol.” 1956, nr 10. Red.

zawiesziny. Ugruntować i rozwinąć tę metodę pozwala tylko uniezależnienie się od subiektywności obserwatora, co daje pomiar pochłaniania światła przez barwione minerały ilaste.

Na tę drogę weszła już w swoich badaniach Wiedniejewa. Stwierdziła ona, że kształt krzywych pochłaniania światła przez barwiony il zależy od długości fali, a szczególnie maksimum tych krzywych jest charakterystyczne dla każdego minerału i warunków środowiska. Ten fakt może być dopiero podstawą obiektywnej, barwnikowej metody analizy minerałów ilastych.

Kierując się powyższym stwierdzeniem Dział Studiów Przedsiębiorstwa Geologiczno-Inżynierskiego Energetyki w Krakowie przystąpił do opracowania warunków i sposobu zastosowania omawianej metody nie tylko do określania charakteru ilów, ale również do analizy ich składu mineralnego.

Głównym celem przeprowadzonych doświadczeń i prób było opracowanie dokładnego sposobu pomiaru pochłaniania światła w różnych długościach fali oraz znalezienie jednoznacznego sposobu barwienia ilu. Wynikiem badań było zastosowanie monochromatora oraz opracowanie metody stopniowego barwienia.

Wiedniejewa do pomiaru pochłaniania światła w poszczególnych długościach fali stosowała fotometr z kompletem filtrów świetlnych (7 filtrów w całym zakresie widzialnym). Jak wykazały liczne doświadczenia przeprowadzone w naszym laboratorium, sposobem tym nie udaje się dokładnie określić położenia poszczególnych maksimumów krzywych pochłaniania światła odbitego od barwionych ilów zależnie od długości fali. W celu otrzymania jednoznacznych i dokładnych wyników do wyznaczania krzywych pochłaniania światła zastosowano w naszym laboratorium monochromator. Światło odbite od zabarwionego ilu zostaje rozłożone w monochromatorze zwierciadłowym Zeissa. Natężenie poszczególnych wiązek światła monochromatycznego mierzy się za pomocą fotometru Pulfricha. W ten sposób można uzyskać wartości pochłaniania światła co 10 milimikronów długości fali. Wykreślona z tych wartości krzywa jest praktycznie ciągła.

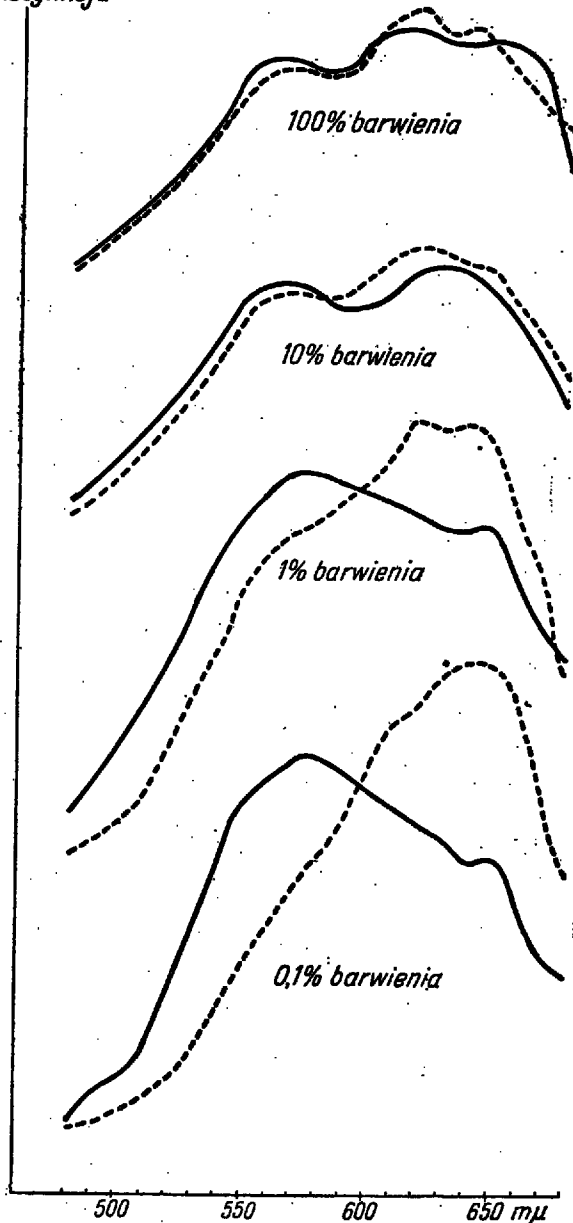
Stosowane przez Wiedniejewę filtry dawały wartości pochłaniania światła co 20 — 40 milimikronów. Poza tym filtry oprócz nominalnej długości fali przepuszczają również znaczne ilości światła o innych długościach fali, co przyczynia się w sposób wybitny do zmniejszenia dokładności pomiaru. Zastosowanie monochromatora usuwa te wszystkie niedokładności pomiaru, dając rzeczywisty obraz pochłaniania światła.

Poszczególne minerały ilaste mają różne zdolności adsorbowania barwników organicznych. Przy barwieniu ilów barwnik będzie adsorbowany przede wszystkim przez minerały o dużej zdolności barwienia się (np. montmorylonit). Minerały o mniejszej zdolności barwienia się (np. kaolinit) będą adsorbowały barwnik dopiero przy większym jego nadmiarze. Wobec tego krzywe pochłaniania światła ilu barwionego będą inne przy barwieniu małą ilością barwnika niż przy barwieniu dużą ilością barwnika. Przy ilach wielomineralnych ilość dodanego barwnika decyduje o charakterze pochłaniania światła. Nie uwzględnienie tego faktu może być, jak już wspomniano, przyczyną zupełnie fałszywych wyników oceny charakteru mineralnego ilu. Ilość dodanego barwnika nie może być jednakowa dla każdego ilu, jak proponuje w swej metodzie Wikulowa (7). Ilość ta musi być dobierana właśnie w zależności od charakteru mineralnego badanego ilu.

Po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń w naszym laboratorium opracowano metodę barwienia stopniowego, pozwalającą na zróżnicowanie i identyfikowanie otrzymanych krzywych pochłaniania światła wszystkich obecnych w ile minerałów ilastych. Według tej metody oznacza się najpierw całkowitą ilość barwnika adsorbowaną przez jednostkę ciężaru

badanego ilu, a następnie przeprowadza się barwienie ściśle określonymi, stale wzrastającymi ilościami barwnika aż do całkowitego nasycenia. W ten sposób przy słabych barwieniach ilu po fotometrowaniu uzyskuje się krzywe barwienia obecnych w ile minerałów grupy montmorylonitu, a przy silniejszych barwieniach — krzywe obecnych minerałów grupy ilitu czy kaolinitu.

Ekstynkcja



Ryc. 1. Pochłanianie światła przez barwiony il montmorylonitowy. Linia ciągłą zaznaczono krzywą dla barwienia błękitem metylenowym, linią przerywaną krzywą dla barwienia błękitem metylenowym z dodatkiem chlorku potasu.

Do barwienia ilów stosowano wodny roztwór błękitu metylenowego oraz dodatek roztworu chlorku potasu, by uzyskać charakterystyczne przesunięcia maksimumów krzywych pochłaniania światła. Barwienie, działanie chlorkiem potasu i pomiary pochłaniania światła przeprowadzano na wodnych zawiesinach ilów umieszczonych w naczyniach aparatury.

Celem sprawdzenia danych z literatury (7) o maksimum i ich przesunięciach dla niektórych minerałów

ilastych, przeprowadzono barwienie i pomiary pochłaniania światła kilku bentonitów krajowych i zagranicznych (bentonit z Istenmezeje — Węgry; z Póborowic, z Chmielnika oraz kaolinu czeskiego z Sedlec).

Ryc. 1 przedstawia krzywe pochłaniania światła dla typowego ilu montmorylonitowego, barwionego błękitem metylenowym oraz błękitem metylenowym z dodatkiem chlorku potasu.

Celem jaśniejszego przedstawienia krzywych wprowadzono na rysunkach osobną skalę ekstynkcji dla każdego barwienia, pozostawiając wspólną skalę długości fali. W wyniku tego poszczególne krzywe barwienia są obrazami rzeczywistych stosunków pochłaniania światła dla każdego barwienia, nie wyrażają jednak bezwzględnych wartości ekstynkcji (są rozsunięte względem siebie).

Już najsłabsze barwienie (0,1%, ryc. 1) bez dodatku KCl wykazuje wybitne maksimum pochłaniania światła przy 560 — 570 m μ . Maksimum to powtarza się przy wszystkich barwieniach, do pełnego barwienia włącznie.

Na podstawie danych z literatury (7) wiadomo, że przy barwieniu błękitem metylenowym maksimum to jest charakterystyczne dla montmorylonitu i kaolinu. Rozróżnienie tych dwóch minerałów następuje dopiero przy barwieniu błękitem metylenowym z dodatkiem chlorku potasu. Maksimum pochłaniania światła barwionego w ten sposób kaolinu nie zmienia swojego położenia, pozostając przy 560 — 570 m μ , natomiast maksimum montmorylonitu przesunęło się silnie w kierunku dłuższych fal do około 620 m μ . Rozpatrując odpowiednie krzywe na ryc. 1, znajdujemy to maksimum powtarzające się również przy wszystkich barwieniach. Przy barwieniu 0,1% maksimum to zaznacza się jako podniesienie krzywej.

Te dwa maksima 560 — 570 m μ oraz ok. 620 m μ przy barwieniu z dodatkiem KCl dowodzą obecności montmorylonitu w badanym ilu.

U krzywej dla barwienia 1% z dodatkiem KCl można zaobserwować podniesienie się krzywej przy 600 — 570 m μ . Podniesienie to przy silniejszych barwieniach przechodzi w wyraźne maksimum w tym zakresie fal. Dowodzi to obecności kaolinu, który barwi się błękitem metylenowym z maksimum przy 560 — 570 m μ zarówno bez KCl, jak i z dodatkiem chlorku potasu.

W zakresie 640 — 650 m μ znajduje się maksimum krzywych dla wszystkich barwień. Opierając się na danych z literatury można stwierdzić, że maksimum to pochodzi od domieszki bejdelitu.

Począwszy od barwienia 10%, krzywe pochłaniania wykazują jeszcze wyraźne, ale rozwleczone maksimum w zakresie 600 — 640 m μ . To podniesienie krzywej wskazuje na obecność w badanym ilu minerałów z grupy hydromik.

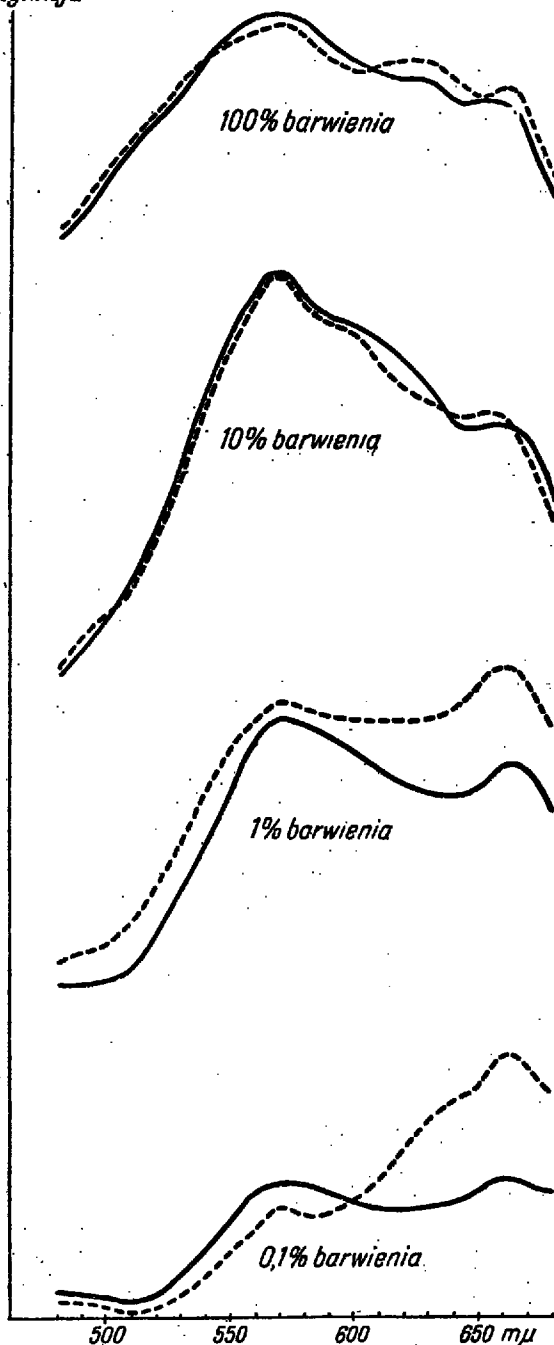
Jakościowy skład mineralny badanego ilu można ustalić następująco:

- montmorylonit — maksimum 650 — 570 m μ u wszystkich krzywych przy barwieniu bez dodatku KCl, maksimum 610 — 620 m μ u wszystkich krzywych przy barwieniu z dodatkiem KCl;
- kaolinit — maksimum 560 — 570 m μ u krzywych dla silniejszych barwień zarówno bez KCl, jak i z dodatkiem KCl;
- hydromiki — maksimum 600 — 640 m μ u krzywych dla silnych barwień bez dodatku KCl;
- bejdelit — maksimum 640 — 650 m μ u wszystkich krzywych dla wszystkich barwień.

Nieco inaczej przedstawiają się krzywe pochłaniania światła dla barwienia błękitem metylenowym typowego ilu kaolinitowego z ogromną przewagą kaolinu. Ryc. 2 przedstawia krzywe pochłaniania światła takiego ilu.

Maksimum charakterystyczne dla kaolinu 570 m μ dla barwienia bez KCl i z dodatkiem KCl powtarza się od najsłabszych do najsilniejszych barwień. Przy najsłabszym barwieniu (0,1%) z dodatkiem KCl zaznacza się podniesienie krzywej przy ok. 620 m μ , co dowodzi obecności drobnej domieszki montmorylonitu. Przy najsilniejszym barwieniu zjawiają się słabe maksima w zakresie 620 — 630 m μ ; na ich podstawie można stwierdzić domieszkę minerałów grupy hydromik.

Ekstynkja



Ryc. 2. Pochłanianie światła przez barwiony il kaolinitowy. Linią ciągłą zaznaczono krzywą dla barwienia błękitem metylenowym, linią przerywaną krzywą dla barwienia błękitem metylenowym z dodatkiem chlorku potasu.

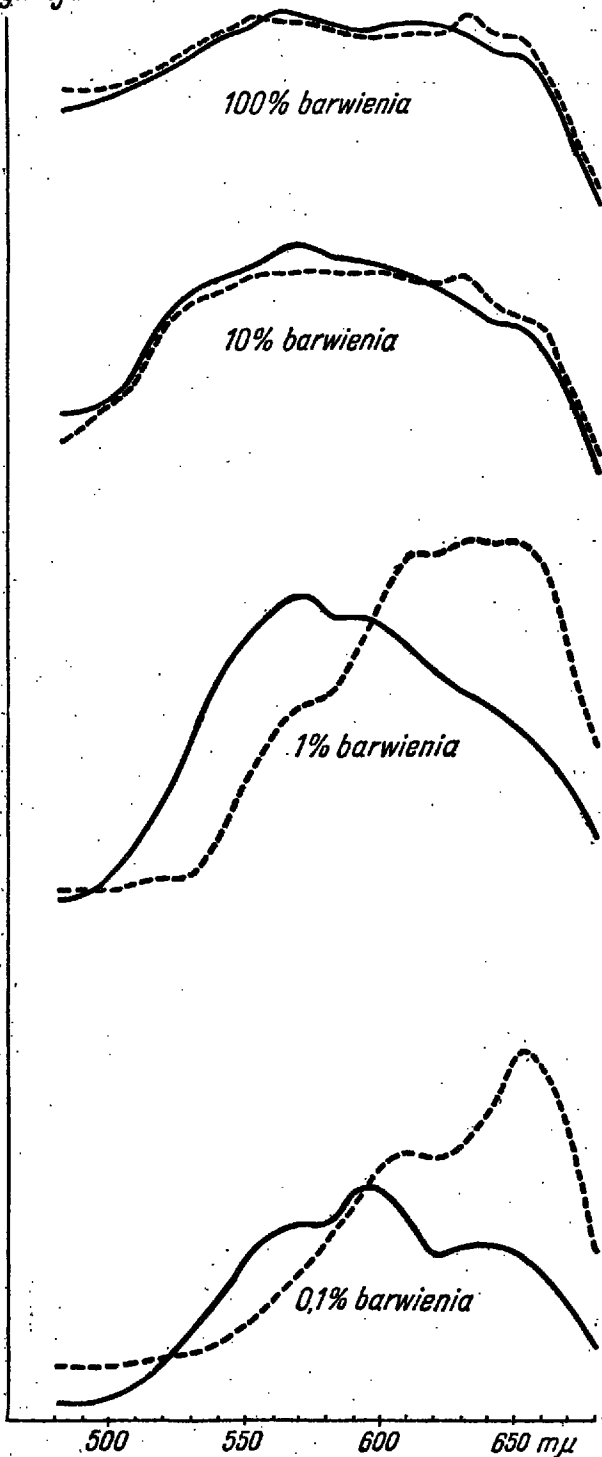
U wszystkich krzywych i barwień wyraźnie zaznacza się maksimum bejdelitu 650 m μ . Maksimum to zjawia się zresztą prawie u wszystkich bada-

nych ilów, dlatego twierdzenie, że pochodzi od domieszek bejdelitu, musi znaleźć dowód w specjalnych badaniach.

Na podstawie otrzymanych krzywych pochłaniania światła można ocenić rozpatrywany il jako prawie czysty kaolin z domieszkami montmorylonitu, hydromik i ewentualnie bejdelitu.

Ryc. 3 przedstawia krzywe pochłaniania światła barwionego błękitem metylenowym ilu z typu ilów

Ekstynkcja



Ryc. 3. Pochłanianie światła przez barwiony il kaolinitowo-hydromikowy. Linia ciągłą zaznaczono krzywą dla barwienia błękitem metylenowym, linią przerywaną krzywą dla barwienia błękitem metylenowym z dodatkiem chlorku potasu.

poznających, wydobytego z otworu wiertniczego podczas badań geologiczno-inżynierskich w tym rejonie.

Przy najniższym barwieniu krzywa pochłaniania światła wykazuje wybitne podniesienie przy 560 — 570 mμ oraz dwa maksima: przy 590 — 600 mμ i przy 640 — 650 mμ. Dodatek KCl powoduje przesunięcie się maksimum do 610 — 620 mμ oraz do 650 mμ. Wnioski z tych faktów są następujące:

1. Podniesienie krzywej przy barwieniu bez KCl w zakresie 560 — 570 mμ oraz maksimum przy barwieniu z dodatkiem KCl w zakresie 610 — 620 mμ dowodzi obecności montmorylonitu.

2. Maksimum 590 — 600 mμ u krzywej dla barwienia bez KCl oraz wybitne maksimum 650 mμ u krzywej dla barwienia z dodatkiem KCl wskazuje na obecność nontronitu w ilości przekraczającej zawartość montmorylonitu.

3. Maksimum w zakresie 640 — 650 mμ spowodowane jest obecnością w badanym ilu bejdelitu (po uwzględnieniu przytaczanej już uwagi).

U krzywej dla silniejszego barwienia (1%) podniesione zostały maksima montmorylonitu, a przytłumione maksima nontronitu. Barwienie z dodatkiem KCl ujawnia jeszcze podniesienie maksimum przy 560 — 570 mμ, wskutek obecności w ilu znacznej ilości kaolinitu. Maksima kaolinitu dominują zresztą u krzywych dla wyższych barwień. Silniejsze barwienia (10% i 100%) wykazują intensywniejsze pochłanianie światła także w zakresie 610 — 630 mμ, co dowodzi domieszki minerałów grupy hydromik. Wybitniejsze maksimum 630 mμ dla barwienia z dodatkiem KCl pochodzi prawdopodobnie od przeważającego materiału z tej grupy.

Na podstawie omówionych barwień badany il można ocenić jako kaolinitowo-hydromikowy z domieszkami nontronitu, montmorylonitu i ewentualnie bejdelitu.

Przytoczone przykłady podają sposób interpretowania wykreślonych krzywych pochłaniania światła przez barwiony il.

Przeprowadzone w naszym laboratorium badania różnych ilów potwierdziły na ogół dane z literatury, o maksimach i ich przesunięciach dla najczęściej występujących minerałów ilastych.

Oceniając na podstawie dotychczasowego doświadczenia metodą barwnikową badania minerałów ilastych należy stwierdzić, że po zastosowaniu monochromatora do badania widma oraz po wprowadzeniu stopniowego barwienia metoda ta staje się doskonałym narzędziem mineralogii ilów.

Pozwala ona nie tylko ocenić charakter mineralny ilu, ale również pozwala na podanie jego składu mineralnego. Metoda barwnikowa jest nadzwyczaj prosta, nie wymaga skomplikowanej i trudno dostępnej aparatury. Metoda ta nadaje się doskonale do prac laboratoryjnych badawczych, jak również do pewnych uproszczeniach aparatury i postępowania do stosowania w terenie w warunkach pracy laboratorium polowego.

Oczywiście powyższa metoda nie jest jeszcze całkowicie zakończona, jak np. analiza rentgenograficzna czy termiczna. Możliwe jest jeszcze jej rozszerzenie przez wprowadzenie innych, może bardziej selektywnych barwników, a po zebraniu większego materiału doświadczalnego opracowanie wzorców do dokładniejszego badania ilościowego składu mineralnego ilów.

LITERATURA

1. Faust G. F. — Staining of clay minerals as a rapid means of identification in natural and beneficiation products. U. S. Bur. Mines Rept. Invest 3522 (1940).
2. Hauser E. A., Leggett B. M. — Color reactions between clays and amines. „J. Am. Chem. Soc.” 62, 1811 (1940).
3. Mielenz R. C., King M. E., Schielz M. C. — Staining test rept 7. Am. Petroleum Inst. Project 49, Columbia Univ. New York (1950).

4. Wiedieniejew N. E. — Izmenienije spiektrow krasitielej pri adsorbci na minierałach glin. „Zurn. fizicz. chimii” 1947, nr 21.
5. Wiedieniejew N. E. — O chromatografii w primienienii k analizu glin. „Dokl. AN SSSR” now. s. 1945, nr 50.
6. Wiedieniejew N. E., Ratiejew M. A. — Idientifikacija dispiersnykh minierałow glin s pomoszczju krasitielej na osnovie spiektrofotometrii, „Dokl. An SSSR” 1950, nr 71.
7. Wiedieniejew N. E., Wikułowa M. F. — Metod issledowanija glinistych minierałow s pomoszczju krasitielej i jego primienienie w litologii. Gosgeolizdat 1952.