

AGYAGOK ÉS TALAJOK ÁSVÁNYI ELEGYRÉSZEINEK MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSA DIFFRAKTOMÉTERREL

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN – FÉTER TIBORNÉ*

(3 táblázattal)

Összefoglalás: Új elven alapuló diffraktométeres eljárást adtunk meg agyagok ásványi alkotórészeinek gyors mennyiségi meghatározására. Az egyes meghatározások átlagos hibája 1,2 absz.%. Egy alkotórész meghatározása (3 párhuzamos mérés együttvéve) 15 percig tart. Agyagok 8 fő ásványa (montmorillonit, klorit, illit, kaolin, kvarc, földpát, kalcit és dolomit) meghatározható.

Bevezetés

A több kristályos fázisból álló keverékek, természetes kőzetek, a mesterséges anyagok: fémötvözetek, katalizátorok, cement, foszfát- és kevert műtrágyák összetételéről az oxidos analízis legtöbbször csak hézagos képet ad. Nem szükséges hangsúlyozni, hogy mennyivel hasznosabb az ásványi, ill. fázisösszetétel akárcsak kisebb pontosságú ismerete is.

Régóta elterjedt a kőzetekben vékonycsiszolatok polarizációs mikroszkópos vizsgálata; ezzel a kőzetalkotó ásványokat minőségileg meglehetősen biztosan, mennyiségileg pedig bizonyos közelítéssel meg lehet határozni. Ha azonban a kőzet ásványainak szemcséi igen aprók és a mikroszkóp maximális nagyításával sem különböztethetők már meg, akkor ez a módszer nem vezet célhoz. Ezért üledékes kőzetek, agyagok, talajok, bauxit stb. mikroszkóppal nem vizsgálhatók kielégítően.

Kristályos fázisok keverékének vizsgálatára sokkal használhatóbb a röntgen-diffrakciós eljárás. A szilárd anyagok túlnyomó többsége kristályos fázisokat alkot. Minden kristályos fázisnak megvannak a maga jellemző röntgenreflexiói, amelyek adott, tiszta anyagnál mindig ugyanazon szögek alatt és ugyanakkora relatív intenzitással jelennek meg akkor is, ha az illető fázis nem egymagában, hanem más fázisokkal keveredve van jelen. Elegykristályok esetében a reflexiók szögei és relatív intenzitásai megfelelő (általában nem túl nagy) mértékben módosulnak.

Igen kis mennyiségű összetevők már nem ismerhetők fel könnyen; általában 1% nagyságrendű alkotórész az a minimális mennyiség, amelyet röntgen-diffrakcióval különleges eljárások nélkül ki tudunk mutatni. Amorf anyagok csak széles, elmosódott gyűrűket adnak, amelyek identifikálásra csak nagyon korlátozott mértékben alkalmasak. Minthogy talajokban és agyagokban igen kevés az amorf vegyület (kovasavgél, alumínium- és vashidroxidok), ezek felismerése sem kilátástalan. Ezzel szemben a szerves

* Elhangzott az Agyagásványtani Szakcsoport 1964. június 26-án tartott ülésén. (Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest.)
Kézirat lezárva 1964. jún. 26.

vegyületek óriási száma miatt a reflexiók véletlen incidenciáinak igen nagy a valószínűsége, ezek identifikálása már nem egyszerű feladat.

Több eljárást dolgoztak ki, melyekkel röntgendiffrakciós mennyiségi meghatározást végezhetünk szilárd fázisok keverékén. Különösen akkor használhatók jól az ilyen eljárások, ha a vizsgálandó anyag abszorpció-koefficiense nem nagy, mert ekkor az elérhető relatív pontosság nagyobb. Elsősorban az egyes kristályszemcsekben történő abszorpció fontos; ez annál nagyobb, minél nagyobb az illető vegyület (ásvány) abszorpció-koefficiense és minél nagyobb a szemcse mérete. Az abszorpció-koefficiens csökkenthetjük úgy, hogy kisebb hullámhosszúságú röntgensugárzást használunk., pl. $Cu\ K\alpha$ helyett $Mo\ K\alpha$ sugárzást; ez azonban nem minden szempontból kívánatos. Igen előnyös, ha a vizsgálandó keverék maximális szemcse nagysága nem haladja túl a $10\ \mu$ -t, vagy még ennél is kisebb. Pelites üledékek esetében ez a feltétel — legalább is az anyag túlnyomórésztére — teljesül. Nehézséget okoz azonban az a tény, hogy 8–10 fontos ásvány van bennük, melyek mindegyikét meg akarjuk határozni. Az eddigi eljárások nem tették lehetővé, hogy ezt túlságosan hosszú ideig tartó műveletek nélkül elvégezzük. Célunk tehát az volt, hogy olyan eljárást dolgozzunk ki, amellyel agyagok és talajok ásványi alkotórészeit egy-két absz. % pontossággal néhány óra alatt meg lehessen határozni.

Régebbi eljárások

A leggyakrabban használt belső standardos eljárásnál a mintához ismert standardanyagot keverünk ismert mennyiségben és a standard egyik kiválasztott reflexiójának intenzitását hasonlítjuk össze a meghatározandó fázis megfelelő reflexiójának intenzitásával. Így idegen anyagot viszünk a mintába és növeljük a fellépő reflexiók számát, ami több komponensű mintánál átfedéseket idézhet elő.

A hígítási módszernél kiválasztjuk a minta egyik, ismert komponensét és ebből ismert mennyiséget keverünk hozzá, majd meghatározzuk az így kapott keverékben az illető komponens kiválasztott reflexiójának intenzitását. Legalább két — de inkább több — különböző mértékben hígított minta mérésével s a kapott eredmények grafikus extrapolációjával kapjuk meg egy-egy komponens százalékos arányát. Ez a módszer eléggé megbízható, de igen fáradságos.

A diffrakciós-abszorpciós módszer szigorúan monokromatikus sugárzást követel meg. Meg kell mérni a vizsgálandó keverék minden tiszta komponensének egy-egy reflexió-intenzitását, ami külön preparátumon történik és ez már magában is kísérleti hibát idéz elő, különösen akkor, ha orientációra hajlamos ásványok is vannak, ami az agyag-ásványoknál nagymértékben fennáll.

Gyakorlatilag egyik módszer sem bizonyult megfelelőnek, egyrészt a módszer nehézsége, másrészt nem elegendő pontossága miatt. Így B a i e r és munkatársainak (1961) eljárása 4 komponens (+ amorfi anyag) meghatározására korundnál 20% hibát eredményezett.

Az új módszer kidolgozása

Dr. Albert J. óhajására Náray-Szabó I. 1962-ben több téglanyagot vizsgált meg diffraktométerrel s így kétségtelenül sikerült identifikálni a bennük levő ásványokat. Az egyes ásványok legerősebb reflexióinak egymáshoz viszonyított intenzitásából az ásványok százalékos arányára is lehetett következtetni, bár csak hozzávetőlegesen. Minthogy a vizsgált agyagok kémiai elemzése is rendelkezésre állt, a hozzávetőleges arányokból számított SiO_2 , ill. Al_2O_3 -tartalmat összehasonlította az elemzéssel. Hogy egyezést érjünk el a kémiai elemzéssel, minden jelenlevő ásvány maximális intenzitásának értékét egy megfelelő konstanssal kell szorozni; az így kapott szorzatot a szor-

zatok összegével osztva kiszámíthatjuk a szóban forgó ásvány százalékos arányát az agyagban. Talajokban a helyzet lényegileg ugyanaz, mint a téglagyagokban, ezekre tehát szintén alkalmazható az eljárás.

Az első néhány meghatározással kiszámított faktorok azonban a minták kis száma miatt nem terjedtek ki mind a 8 fontos agyagásványra és megbízhatóságuk sem volt eléggé alátámasztva. Szükség volt az eljárás jogosultságának elméleti igazolására is. Kálmán A. és Péter T.-né (1964) elméleti megfontolásokkal levezették Nára y-Szabó I. fenti, egyszerű módszerének alkalmazhatóságát. Hátra volt azonban a módszer gyakorlati használhatóságának bebizonyítása, amit a következőkben írunk le.

A módszer alapelve

Amint Kálmán A. és Péter T.-né dolgozatában részletesen megindokolta, az n kristályos fázist tartalmazó keverék tetszőleges i -edik komponensének W_i százalékos aránya a mért intenzitásokból kiszámítható a

$$\% W_i = \frac{K_i I_i}{K_a I_a + K_b I_b + \dots + K_i I_i + \dots + K_n I_n} \cdot 100$$

egyenlettel, ahol $I_a, I_b \dots$ az a, b, \dots komponensek kiválasztott reflexióinak intenzitásai, $K_a, K_b \dots$ pedig kísérletileg meghatározott állandók, abban az esetben, ha a vizsgált többkomponensű rendszer nem tartalmaz 4–5%-nál több amorf fázist. K_a stb. meghatározása végett az agyagokban, ill. talajokban előforduló tiszta ásványok kellő finomságú porából számos különböző, ismert összetételű mesterséges keveréket készítettünk, ezekről a keverékekről pedig diffraktogramot vettünk fel és megmértük az egyes komponensek kiválasztott reflexióinak intenzitását. Kétkomponensű keverékekből kiindulva, elvileg könnyű volt a K_a, K_b, \dots állandókat kísérletileg meghatározni. Továbbmenve három, négy stb. komponensű keverékekre tértünk át és a várakozásnak megfelelően azt találtuk, hogy a kétkomponensű keverékekre meghatározott állandók érvényesek maradtak a többkomponensű keverékeknél is. Így egészen nyolckomponensű keveréki mentünk el.

A mesterséges keverékekhez felhasznált ásványok

Tiszta Sedlec-i kaolinból őrlés után ülepítéssel választottuk ki az 5μ -nál apróbb szemcséjű frakciót, melyet mikroszkóppal ellenőriztünk. Kvarcból az ELTE Kolloid-kémiai Tanszékén dr. Tar I. szívességéből 2–4 μ szemcseméretű frakciót készítették számunkra; illitet dr. Takáts T., megfelelő szemcse nagyságú montmorillonitot dr. Szántó F. volt szíves átengedni. Dr. Erdélyi J.-tól tiszta kalcitot, dolomitot, földpátot és kloritokat kaptunk a Magyar Földtani Intézet gyűjteményéből. Mindnyájuknak hálásan köszönjük segítségüket.

Az agyag-, ill. talajmintáknál achátmalomban való 2–3 órai gondos őrléssel igyekeztünk elérni azt, hogy a szemcse nagyság ne haladja túl az 5–10 μ -t. Ülepítés nem felel meg a célnak, mert megváltoztatná a minta összetételét.

A minta nedvességtartalmának mérés közben nem szabad változnia, mert különben a duzzadó agyagásványok rácsállandói is megváltoznának s ezáltal a párhuzamos mérések nem egyeznének. A mintát tehát mérés előtt a diffraktométer-helyiségben kell tartani legalább 6 óráig.

A mérés végrehajtása

A mintatartó méretének meg kell egyeznie a konstansok meghatározásánál használt mintatartó méretével. Más méretű mintatartó használatánál a kis szögeknél mutatkozó reflexiók intenzitása változhat, de a nagyobb szögeknél jelentkezőké független a mintatartó méreteitől. Mi 36×11 mm méretű, 1 mm mély kivájással ellátott, plexi-üvegből készült mintatartót használtunk, melynek vastagsága 3 mm; ez a diffraktométer goniométerének tengelyére könnyen ráerősíthető és eltávolítható. Megtöltésénél a vizsgálandó anyagot a mintatartóba szórjuk, majd sima plexiüveg lapocskával gyengén lesimítjuk úgy, hogy lehetőleg tökéletesen vízszintes legyen. Ha sok kaolin van jelen — ami a kvalitatív felvételtől már látható —, akkor célszerű a már lesimított minta felületét kissé újra felborzolni, majd enyhén lesimítani. Ezáltal csökkentjük a bázislap szerinti orientáció hatását.

A diffraktométer beállítása

Az alkalmazott PW 1050 típusú Philips diffraktométeren változtatható a letapogatási szög sebessége ($1/8 - 2^\circ$ percenként), a divergencia és a felfogó rés nyílása, valamint a PW 105 típusú regisztrálón az elektronikus számlálóberendezés impulzusszám alóosztási faktora, az ún. mérőfaktor, a regisztráló papír sebessége és végül az időállandó.

A legfontosabb eredményt percenként $1/8^\circ$ szögsebességgel és 400 mm óránkénti papírsebességgel kapjuk. Megállapításunk szerint azonban alig változik a pontosság, ha $1/2^\circ$ percenkénti szögsebességet és 1600, ill. 800 mm óránkénti papírsebességet használunk, miáltal a felvételhez szükséges idő a negyedére csökken. Az impulzus-szám alóosztást úgy kell beállítani, hogy a minta legerősebb csúcsa ne lépje túl a papír 100-as beosztását (azaz a 100 mV értéket, mert akkor nem tudjuk a területét meghatározni), de lehetőleg megközelítse, mert ekkor a csúcsok területe a legnagyobb és jól mérhető. A mérőfaktort a konstansok meghatározásánál célszerű mindig 1-nek beállítani. Agyagok stb. vizsgálatánál úgy állítjuk be, hogy a legmagasabb csúcs lehetőleg megközelítse a papír 100-as beosztását. Az időállandó a görbék simaságát szabályozza, de egyszerűsége az érzékenységet is befolyásolja. Mindig 8 sec-os időállandóval dolgoztunk. A diffraktométer Geiger—Müller számlálóval volt felszerelve. Kvantitatív mérésekre ez a számláló-típus látszik a legalkalmasabbnak nagy működési stabilitása miatt.

Az egyes ásványok konstansainak meghatározása

Agyagokban és talajokban igen sokféle ásvány fordulhat elő kisebb-nagyobb mennyiségben, ezek közül a legfontosabbak az I. táblázatban találhatók. A felsorolás a kvantitatív mérésre kiválasztott, jellemző reflexió Bragg-szögének sorrendjében történik; a táblázat tartalmazza még e reflexiók hálózati siktávolságát (d) és az általunk meghatározott K_a stb. konstansok értékét.

A felsorolt ásványokon kívül előfordulhat még egy-két százalékos mennyiségben pirit, hematit, goethit, diaszpor stb. Ezeket azonban kis mennyiségük miatt ezúttal figyelmen kívül hagyjuk.

A kloritcsoportba tartozó ásványok fő reflexiója majdnem ugyanazon 2θ szögnél mutatkozik; a különböző klorit-ásványok más reflexióinak helye is kevésbé különbözik ugyan, de az orientáció eltérő foka miatt a relatív intenzitások nem azonosak. Úgy tapasztaltuk (bár adataink száma nem nagy), hogy talajokban az orientáció foka csekély és ezért az így előálló hiba nem jelentős.

Agyagok és talajok legfontosabb ásványai fő reflexióinak Bragg-szögei, hálózati siktávolságai és konstansai

Angles de Bragg, distances planes au réseau et constantes des réflexions principales des minéraux les plus importants des argiles et des sols

I. táblázat — Tableau I.

Ásvány	$2\theta^\circ$	d Å	Konstans
Ca-Montmorillonit	5,89	15,00	0,50
Na-Montmorillonit	7,16	12,34	0,40
Illit	8,84	10,00	1,50
Kaolinit	12,40	7,134	1,50
Klorit	12,54	7,055	1,50
Klorit	18,50	4,794	1,50
Kvarc	26,66	3,342	0,85
Földpát (albit)	27,90	3,196	1,40
Kalcit	29,41	3,035	0,95
Dolomit	31,03	2,880	1,00

Kaolinit jelenlétében a klorit 18,50°-nál fellépő reflexióját mérjük és a kaolinit-reflexiónáj megfelelő korrekciót alkalmazunk (lásd a szövegben).

(S'il y a de la kaolinite, on mesure la réflexion à 18,50° de la chlorite, et on opère une correction convenable à la réflexion de la kaolinite.)

A földpátok izomorf sora szintén több, meglehetősen különböző ásványt foglal magában. A legerősebb reflexiók 2θ szöge itt sem igen tér el. Mínt hogy agyagban, ill. talajban 10%-ot ritkán ér el a földpát mennyisége, a meghatározás hibája itt sem túlságos.

A legfontosabb talajásványok fő reflexióit a II. táblázatban találhatjuk meg, Cu Ka sugárzásra.

A legfontosabb talajásványok fő reflexiói
Réflexions principales des minéraux les plus importants des sols

II. táblázat — Tableau II

2°	d Å	Int.	Ásvány; int. sorr.
5,88	15,02	100	Ca-M (1)
6,13	14,41	70	Kl (2)
7,18	12,30	100	Na-M (1)
8,83	10,00	100	I (1)
12,30	7,192	100	Kl (1)
12,40	7,134	100	K (1)
17,57	5,045	5	Ca-M (3)
17,80	4,980	31	I (3)
18,50	4,794	70	Kl (3)
19,83	4,475	15	Ca-M (2), I (3)
20,86	4,256	25	Kv (2)
21,09	4,210	100	G (1)
21,32	4,165	4	Kr (3)
21,97	4,043	100	Kr (1)
23,56	3,775	14	A (2)
24,27	3,665	13	A (3)
24,93	3,568	57	K (2)
25,61	3,476	18	O (3)
26,66	3,343	100	Kv (1)
26,78	3,327	72	I (2)
27,50	3,241	100	O (1)
27,86	3,200	12	Ca-M (3)
27,94	3,191	100	A (1); O (2)
28,42	3,138	12	Kr (2)
28,63	3,116	18	Na-M (2)
29,41	3,035	100	Kal (1)
31,03	2,880	100	D (1)
33,02	2,711	84	P (2)
33,28	2,690	100;80	H (1); G (2)
35,76	2,510	75	H (2)
37,12	2,421	66	P (3)
36,80	2,454	70	Kv (3)
50,10	1,820	17	H (3)
54,22	1,690	80	H (2)
56,35	1,631	100	P (1)

Rövidítések: Ca-M = Ca-montmorillonit, Kl = klorit, Na-M = Na-montmorillonit, I = illit, K = kaolinit, Kv = kvarc, G = goethit (limonit), Kr = krisztobalit, A = albit, O = ortoklász, Kal = kalcit, D = dolomit, P = pirit, H = hematit. Az ásvány jele után zárójelben a reflexió erősségének sorrendje áll.

Abbreviations: Ca-M = Ca-montmorillonite, Kl = chlorite, Na-M = Na-montmorillonite, I = illite, K = kaolinite, Kv = quartz, G = goethite (limonite), Kr = cristobalite, A = albite, O = orthoclase, Kal = calcite, D = dolomite, P = pyrite, H = hematite. (Après le symbole de chaque minéral, on lit, entre parenthèses, l'ordre de l'intensité de la réflexion.)

Az intenzitások mérése

Az ásványok identifikálására szolgáló ASTM kártyák sokszor csak vizuálisan becsült reflexióintenzitásokat tartalmaznak; ha azonban diffraktométerrel készültek, akkor a csúcsok magasságát adják meg. Kvantitatív meghatározásra azonban elméleti megfontolások alapján célszerűbb felhasználni a reflexiók integrált intenzitását, azaz a regisztrált csúcsok területét. Saját méréseinkben mindig a meghatározandó ásvány legerősebb reflexiójához tartozó csúcs területét mértük, mégpedig vagy a koordináta-papír kis kockáinak kiszámolásával vagy a terület háromszögekre való bontásával. A kétféle módszer nem adott jelentősen különböző eredményt. Sajnos, nem állott rendelkezésünkre megfelelő pontosságú planiméter; ennek használata egyébként sem mindig előnyös.

Az I. táblázatban felsorolt, finoman porított ásványokból számos különböző keveréket készítettünk. Az összemért porokat néhány ml absz. alkohollal acháttégelyben alaposan összedörzsöltük, majd a keveréket infralámpával kiszáritottuk és újra porítottuk.

Először 2–2 ásványból készítettünk különböző százalékos összetételű keveréksorozatot. Mindegyik keverékről diffraktogramot vettünk fel, mégpedig 4 vagy 5 ismétléssel; a kiválasztott főreflexiók területét kimérve összehasonlítottuk és a konstans súlyozva átlagoltuk. Így a konstansokkal szorzott intenzitások (területek) aránya azonos volt a bemért ásványok százalékos arányával.

Miután kellő számú kettős keverék mérésével megkaptuk az ásványok konstansait, hármas, négyes stb. keverékeket is készítettünk nagyobb számban és az ismert bemérési arányokat összehasonlítottuk az intenzitásarányokkal. Várakozásunknak megfelelően azt találtuk, hogy a fenti módon meghatározott konstansok nemcsak a kettős, hanem hármas, négyes stb. keverékekben is érvényesek maradnak. Ezt öt, hat, hét és nyolc ásványt tartalmazó mesterséges keverékek is igazoltak. Megvizsgált mesterséges keverékeink összes száma 75 volt, ezeket a III. táblázatban foglaltuk össze. A bemért és a diffraktométerrel talált százalékos arányok eltérése a kettős keverékeknl átlagban 1,32 absz. %, ami gyakorlati célra kielégítő pontosság. Keverékeinkben összesen 270 alkotórész-meghatározást végeztünk.

Persze nem volna már ilyen kedvező a helyzet, ha komolyabb mértékű orientáció lépne fel. Úgy találtuk azonban, hogy az agyagok és talajok esetében, ahol majdnem mindig több különböző ásvány van jelen, köztük ott van a nem orientálódó, szabálytalan szemcséjű kvarc, kalcit stb., zavart okozó orientáció nem lép fel.

Természetes agyagok és talajok ásványi alkotórészeinek meghatározása

A vizsgálendő agyagról vagy talajról először egy áttekintő diffraktogramot készítettünk Cu Ka sugárzással $2\theta = 4-34^\circ$ közt, 1° percenkénti szögsebességgel és 800 mm/óra papirsebességgel. Ez a felvétel tehát 30 perc alatt kész és róla a csúcsok kimérésével gyorsan megállapíthatjuk, hogy mely ásványok vannak jelen. Ezeknek (hacsak nem nagyon kis mennyiségűek) nemcsak a legerősebb, hanem több reflexiójuk is megmutatkozik a diagramon, ami az identifikálás végett fontos. A talajásványok legfontosabb reflexióit a II. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy koincidenciák is fordulnak elő; ezeket alább az egyes ásványoknál tárgyaljuk.

Miután a jelenlevő ásványokat jegyzékbe foglaltuk, megkezdhetjük a kvantitatív mérést. Elegendő az egyes ásványok kiválasztott reflexióit megmérni (I. táblázat). Ha pl. azt találjuk, hogy mintánkban illit, kaolinit, kvarc és kalcit van, akkor elegendő a kvantitatív meghatározásra szolgáló diffraktogramot $4,5-10,0^\circ$, $11-14^\circ$, $25-27^\circ$ és $28,5-30,5^\circ$ közt készíteni; a többi rész vagy üres a diffraktogramon, vagy pedig meghatá-

rozásra nem alkalmas reflexiók vannak rajta, tehát $14-25^\circ$ közt fölösleges felvételt készíteni. Ezzel időt nyerünk, mert a diffraktométer tetszés szerinti helyen leállítható, a minta a kívánt szögre beállítható és a felvételt tovább lehet folytatni.

Montmorillonit. Van kalcium- és nátriummontmorillonit; talajban majdnem mindig az előbbi található. A fő reflexió csúcsa kb. 6° -nál van, talpa $4,5-9,5^\circ$ -ig terjed, tehát igen széles; kis montmorillonit-tartalomnál elég $4,5-8,5^\circ$ közt mérni. Ez a reflexió kis százalékos arányánál rendkívül lapos, esetleg csak egy kocka magas, de az alapvonalról azért jól elválasztható. A Na-montmorillonit fő csúcsa $5,5-9,0^\circ$ -ig mérendő.

Korrekcióra van szükség, ha illit vagy klorit is van a mintában. Illit esetében először az illitcsúcs alapvonalát húzzuk meg $7,5-9,5^\circ$ közt, ha 30% -nál kevesebb az illit (ez kis gyakorlattal az áttekintő felvételtől már megbecsülhető) és $7,5-10^\circ$ közt, ha 30% -nál több (ami ritka). Az illit-alapvonal kissé ferde, a Ca-montmorillonit vizszintes, ezt $4,5^\circ$ -tól kezdve húzzuk addig, amíg az illit alapvonalát metszi.

A klorit egyik erős reflexiója átfedi a Ca-montmorillonit legerősebb reflexióját, a legerősebb reflexiója pedig a kaolinit legerősebb reflexiójával esik össze. Ha tehát kaolinit mellett klorit is van, akkor nem használható mérésre a legerősebb kloritcsúcs, mely 14° körül van, talpa $11,5-13,5^\circ$ -ig terjed. Helyette a $18,50^\circ$ -os, $d = 4,794 \text{ \AA}$ hálózati síktávolságú csúcsot használjuk. Ennek az intenzitása a legerősebb kloritcsúcsénak 70% -a, a területét tehát az intenzitások összehasonlításánál $10/7 = 1,428$ tényezővel kell szorozni.

Montmorillonit, kaolinit és klorit együttes jelenlétének az első csúcsot $4,5-9,5^\circ$ -ig mérjük; ez a montmorillonit fő csúcsának és egy erős kloritcsúcsnak az összege. Ebből le kell vonni a $17-19^\circ$ közt mért, ugyancsak erős kloritcsúcs területét, mert ez ugyanakkora, mint az első erős (de nem legerősebb) kloritcsúcs. Így kapjuk meg a tiszta montmorillonitcsúcs területét. A kaolinit legerősebb csúcsa $10,5-14^\circ$ közt mérhető; ebből le kell vonni a $17-19^\circ$ közt mért kloritcsúcs $10/7$ -ét, hogy a tiszta kaolinitcsúcs területét kapjuk.

A kaolinit fő csúcsának alapját $11,5-14^\circ$ közt kell húzni; kis kaolintartalomnál elegendő $11,5-13^\circ$ -ig menni.

Ha a kaolinitartalom eléri vagy meghaladja a 30% -ot, akkor előfordul, hogy a minta készítésénél orientáció lép fel. Ilyenkor a párhuzamos mérések közül azokat, amelyekben a kaolinit főreflexiójának intenzitása kiugrott, nem használtuk fel az átlag számításához, hanem fokozott gondossággal új mintát készítettünk.

Kaolinit és klorit együttes jelenlétében a kaolinit fő csúcsának területéből levonjuk a $4,794 \text{ \AA}$ d értékű kloritreflexió mintánkon mért területének $10/7$ -ét.

A kvarc csúcsai élesek és jól mérhetőek, a fő reflexió $2\theta = 26,66^\circ$; $3,343 \text{ \AA}$ hálózati síktávolságú. Illit és kaolinit távollétében könnyű az alapvonalat kijelölni, mely alig $1,5^\circ$ széles. Kaolinit egy reflexiója ($2\theta = 26,43^\circ$) kissé balra, az illit egy reflexiója ($2\theta = 26,78^\circ$) pedig kissé jobbra nyújtja el a kvarccsúcs talpát, persze ezt is hozzá kell mérni. A kvarccsúcs területéből ilyen esetben le kell vonni a kaolinit főreflexiójának 10% -át és az illit fő reflexiójának 70% -át. [A földpátok is okoznak korrekciót, mely az albit $27,90^\circ$ -nál fellépő fő reflexiójának 7% -a, az ortoklász fő reflexiójának 46% -a és anortit fő reflexiójának 60% -a.]

A kalcit igen jól definiált fő csúcsát nem kell korrigálni.

A dolomit is éles csúcsokat ad. Klorit jelenlétében, melynek $2\theta = 31,10^\circ$ -nál lép fel egy reflexiója, a dolomit fő reflexiójából le kell vonni a klorit $7,05 \text{ \AA}$ értékű reflexiójának 23% -át.

Az albit fő reflexiója $d = 3,196 \text{ \AA}$ értékű ($2\theta = 27,90^\circ$).

A III. táblázatban összefoglalt mesterséges keverékeinknél az egyes ásványok meghatározása következő átlagos hibákkal sikerült:

Ca-montmorillonit	1,07%
Klorit	1,15
Illit	1,28
Kaolinit	1,75
Kvarc	1,44
Földpát (albit)	1,31
Kalcit	1,10
Dolomit	1,13

Mindössze 3 esetben fordult elő 4%-nál nagyobb hiba, továbbá 18 esetben 3,0–4,0% hiba a 270 meghatározásnál. A mérések 92,0%-ában tehát a hiba nem éri el a 3%-ot. Az egyes mérések átlagos hibája 1,20% volt.

Dr. Bárdossy Gy. szíves volt néhány általunk készített keveréket saját, Philips–Müller diffraktométerével megvizsgálni. A számára ismeretlen összetételű, 3, ill. 5 komponensből álló keverékeknél a bemért és talált mennyiségek közt a következő eltérések voltak (%-ban):

Minta	kvarc	kalcit	dolomit	kaolinit	illit
a	+1,6	-2,1	+0,5	—	—
b	+0,5	-0,8	+0,3	—	—
c	-0,1	+0,9	-0,4	—	—
d	+0,4	+0,3	+0,6	-0,4	-0,9

Látható tehát, hogy eljárásunk a gyakorlati követelményeknek megfelelő pontosságú. Egyszerűsége és gyorsasága miatt széles körben alkalmazható, persze más anyagok meghatározásánál a megfelelő konstansokat meg kell határozni. Engelhardt kisszámú mérései, valamint Baier, Dörr és Lotz mérései kevésbé pontosak (utóbbiaknál 20% hiba is többször előfordul).

Munkánk teljes lezárása után jutott tudomásunkra, hogy Bezjak és munkatársai némileg hasonló, de kissé hosszadalmasabb eljárást dolgoztak ki bauxit 4 ásványának meghatározására. Az általuk elért pontosság megfelel a miénknek.

IRODALOM — BIBLIOGRAPHIE

Baier, E.—Dörr, F. H.—Lotz, K. E., (1961): *Glastechn. Ber.* 34. 160. — Bezjak, A.—Fris-Gacsa, T.—Uzelac, V.—Arapović, A., (1962): *Croat. Chim. Acta* 34, 51. — Bezjak, A., (1961): *Uo.* 33, 197. — v. Engelhardt, W., (1955): *Z. Krist.* 106, 430. — Klug, H. P.—Alexander, L. E., (1954): *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* New York. Uo. részletes irodalom. — Péterné—Kálmán A., (1964): *Acta Chim. Hung.* 44.423.

Dosage des constituants minéraux des sols et des argiles au diffractomètre

Par I. NÁRAY-SZABÓ et Mme É. PÉTER

On a mis au point un procédé diffractométrique, fondé sur un principe nouveau, pour le dosage rapide des constituants minéraux des argiles au diffractomètre. L'erreur moyenne des dosages fait 1,2 p. c. abs. Le dosage d'un constituant (trois mesurages parallèles) n'exige que 15 minutes. On peut ainsi doser les 8 minéraux principaux des argiles (montmorillonite, chlorite, illite, kaolin, quartz, feldspath, calcite, dolomite).