

Agyagásványok differenciális termikus vizsgálata

FÖLDVÁRINE VOGL Mária

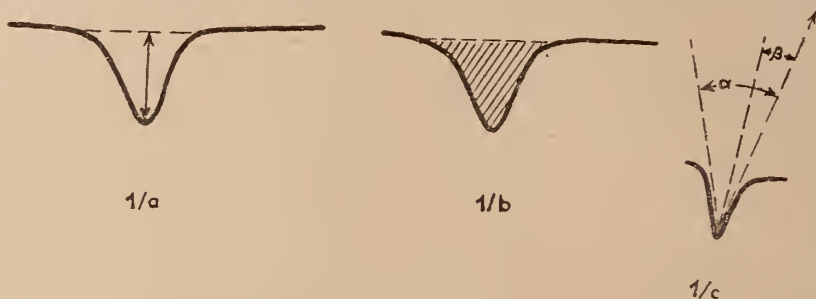
Az agyagásványok felismerése, minden kétséget kizáró meghatározása nem könnyű feladat. Mai felfogásunk szerint az a helyes, ha többféle módszer együttes alkalmazásával vizsgáljuk az agyagásványokat, s csak többféle módszer egybehangzó eredménye nyújt a meghatározásnál kielégítő biztonságot. E vizsgálati módszerek között a felismerés szempontjából a legtöbbet nyújtja a Röntgen-vizsgálat, mellette szerepel, kiegészíti, sőt sokszor helyettesítheti azt a differenciális termikus elemzés.

A termikus vizsgálat alapelve igen egyszerű. Valamely vizsgálandó anyagot egyenletesen melegítve szobahőfoktól 1000° C-ig (vagy ha előbb megolvad, akkor ennek megfelelően alacsonyabb hőfokig), azt tapasztaljuk, hogy az anyag hőmérséklete nem mindenütt emelkedik egyenletesen, hanem a benne lezajló hőelnyelő vagy hőtermelő kémiai és fizikai folyamatok az egyes anyagokra jellemző módon mindig ugyanazon a hőfokon hol lassabban, hol gyorsabban. Mivel az egyes anyagoknál ezek a folyamatok az egyes anyagokra jellemző módon mindig ugyanazon a hőfokon következnek be, a hőmérséklet emelkedésének megfigyeléséből következtethetünk az egyes agyagásványok jelenlétére vagy hiányára.

E módszer nem újkeletű, már 1887-ben Le Chatelier (1) ajánlja agyagásványok felismerésére, azonban szélesebbkörű alkalmazásra, mennyiségi becslések elvégzésére is alkalmas módosításai és egyéb ásványok, így pl. hidroxidok, karbonátok stb. vizsgálatára való kiterjesztése csak az utolsó tíz évben következett be. A vizsgálat elvégzésére az egyes kutatók különböző berendezéseket terveztek, melyek a részletek kidolgozásában eltérnek egymástól, de mind közös elven alapulnak. A berendezés lényegében a következő: jó hőszigetelésű elektromos kemence, mely legalább 1000° C-ig felfűthető; a hőmérsékletemelkedés egyenletesebbé tételére a kemence fűtőáramkörébe áramszabályozót kell kapcsolni. A kemencébe egy tűzálló acélból készült kis tömböt helyezünk. A tömbben szimmetrikus elrendezésben három furat van, az egyik furatba tesszük a vizsgálandó anyag porát a másik kettőbe pedig egy olyan kiizzított semleges anyagot, amely a hőmérséklet emelkedésekor semmiféle változást nem szenved. Legcélszerűbb erre a célra az izzított alumíniumoxid. A kemencében elért mindenkori hőmérsékletet az egyik furatban lévő alumíniumoxidba helyezett termoelem segítségével mérjük. A másik alumíniumoxid-tartalmú furatba és a vizsgálandó anyagba differenciális termoelem két forrasztási helyét süllyesztjük be, míg a két külső forrasztási helyet olvadó jégbe helyezzük. A differenciális termoelemhez kapcsolt érzékeny galvanométer csak akkor jelez áramot, ha a két anyag között hőmérsékletkülönbség lép fel, ez pedig akkor következik be, amikor a vizsgálandó anyagban hőváltozást előidéző folyamat lép fel. Ha a fellépő hőfokkülönbségeket

grafikusan ábrázoljuk oly módon, hogy az egyik koordináta-tengelyre a differenciális termoelemhez kapcsolt galvanométer kitéréseit mérjük fel, a másik tengelyre pedig a kemencében lévő mindenkori hőmérsékletet, akkor az egyes anyagokra jellemző differenciális termikus görbéket kapjuk. Ha műszerünket automatikusan regisztrálóvá tesszük, akkor a termikus görbéket fényképezve vagy automatikusan rajzolva nyerjük.

Ha a különböző szerzők által az egyes ásványfajtákról közölt differenciális termikus görbéket összehasonlítjuk, megállapíthatjuk, hogy sok esetben mutatkozik több-kevesebb eltérés a görbe alakjában és a kitérés csúcsok helyzetében. Ezeknek az eltéréseknek az oka a vizsgálandó anyagok ismeretlen szennyezésein kívül is többféle lehet. Függ a görbék alakja az anyag porítási finomságától a furatba helyezett anyag viszonylagos tömörségétől, eltérések származhatnak továbbá a mérőműszerek kalibrá-



1. ábra.

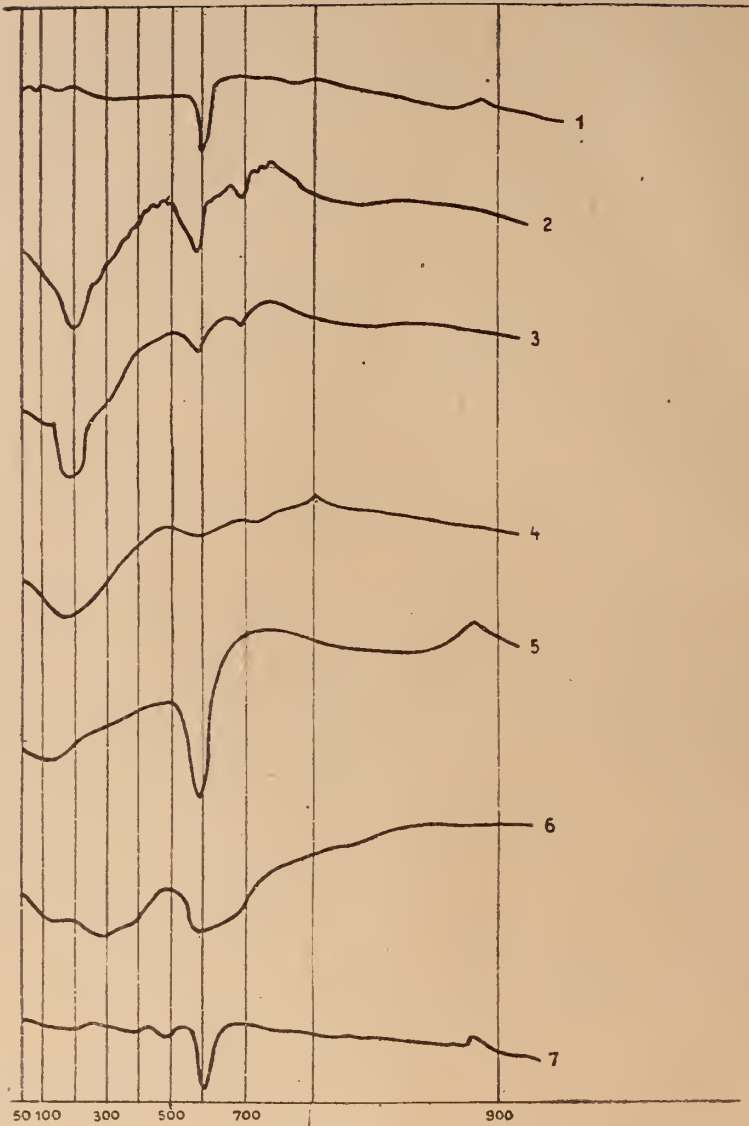
ciós hibáitól, a melegítés sebességétől stb. Célszerű tehát, ha mindenki, aki e vizsgálati módszerrel dolgozni kezd, először a saját készülékén meghatározza a tiszta típusos agyagásványok termikus görbéjét és további vizsgálatainál, ugyanazon kísérleti körülmények megtartása mellett, alapul a saját görbéit veszi.

A differenciális termikus görbéken mutatkozó csúcsok helyzetéből, vagyis abból, hogy hány foknál jelentkeznek, mint láttuk, felismerhetjük az illető anyagot. Ezenkívül azonban a csúcsok nagyságából mennyiségi becslést is végezhetünk. Ez esetben természetesen még gondosabban ügyelnünk kell a kísérleti körülmények azonosságára és a furatba minden esetben lemért azonos mennyiségű anyagot helyezünk. Mennyiségi következtetést először a csúcsok kitérésének a nagyságából vonnak. (1/a ábra). Norton (2) szerint a vizsgálandó anyag mennyiségével arányos az a terület, melyet a csúcsot alkotó görbedarab és a görbe egyenes részének meghosszabbítása bezár. Szerinte azért ajánlatos inkább a területeket a mennyiség mértékéül venni, mert ezek nagysága a hőmérsékletemelkedés sebességétől független, viszont a kitérés nagyságát a melegedés sebése erősen befolyásolja (1/b ábra). Dean (3) szerint még pontosabb mennyiségi következtetéseket lehet vonni, ha a területmérést szögméréssel helyettesítjük (1/c ábra). Eljárása a következő: A csúshoz az oldalak mellett meghúzott egyenesek közül az egyiket 10 cm hosszúságig meghosszabbítja, az így nyert végpontnál a csúcsok az alapgörbétől való távolságvonalára merőlegest húz, a keletkeztet háromszögből a csúsnál lévő β -szög cosecansát (vagyis a vele szemben lévő oldal reciprokának a tízszeresét) kell meghatározni. Mindegyik módszernél szükséges, hogy a vizsgálandó anyagásványra vonatkozólag legyen egy ismert módon változtatott keveréksorozatunk, melyeknek görbéit megmérve, az ismeretlen mennyiséget interpolálhassuk.

A Földtani Intézet vegyi laboratóriumában sok kezdeti nehézség után sikerült differenciális termikus vizsgálatok elvégzésére berendezkedni. Berendezésünk nem tetszetős, mert nem ált módunkban olyan készüléket beszerezni, melyet egy gyár egységesen összeépítve bocsátott volna rendelkezésünkre hanem az egyes alkatrészeket különböző helyekről beszerezve, sőt saját, már meglévő műszereinkkel is kiegészítve építettem össze. A berendezés elve a már ismertetett. A hőmérséklet egyenletes emelkedésének a biztosítása programmszabályozó hiányában transzformátorfokozatok és változtatható ellenállások kapcsolásával történik. Igyekszem betartani az irodalomban ajánlott percenkénti 10–15° C-nyi emelkedést, ami körülbelül 700° C-ig nagyjából sikerül is, azon túl azonban a melegedés sebessége lelassul. A saját kísérleti körülményeimet állandósítva nem tapasztaltam, hogy az említett hiányosság eredményeimet befolyásolná. Hosszú ideig nem sikerült megfelelő tűzálló acéltömböt szerezni, végre legújabbban egy magas krómtartalmú króm-nikkelacél megfelelőnek bizonyult. A hőmérséklet és a hőmérsékletkülönbségek mérésére platina—platina-ródium termoelemeket használók. A hőmérséklet-mérése egy tűkörskálás millivoltmérő berendezéssel történik. A hőmérsékletkülönbségek mérésére lengőtekereses érzékeny galvanométer szolgál. Színképtométerünkhöz tartozó regisztrálóberendezésünk igénybevételével a galvanométer-kitéréseket regisztrálni is tudom, ezzel a meghatározást megbízhatóbbá és kényelmesebbé tettem.

Először a zettlitz kaolin termikus görbéjét vizsgáltam. A zettlitz kaolin gyakorlatilag tiszta kaolinitnek vehető, ennek a termikus görbéje pedig az irodalomban egybehangzóan jól definiált, közismert görbe. Két lényeges csúcsa van, egy endoterm csúcs 600° C körül, és egy exoterm csúcs 980° C körül. Az endoterm csúcsot a kaolin-rács szétesése okozza, amikor is vízledés mellett amorf szilíciumdioxid és alumíniumoxid keletkezik belőle 980° C-on pedig az amorf alumíniumoxidból kristályos Al_2O_3 képződik. Felvétele, mely mintegy a készülék használhatóságának kipróbálását is szolgálta, megegyezett az irodalmi adatok alapján várt görbével. Ugyancsak a készülék kalibrálását szolgálta egy tiszta kvarc mintatermikus görbéjének meghatározása. A kvarc 573° C-nál β módosulatból α módosulattá megy át; ez hőnyeléssel járó folyamat. A termikus görbén 573° C-nál jól definiált éles csúcsot kapunk. Mivel a kvarc átalakulása megfordítható folyamat, lehűlés után másodszori felmelegítéskor is megkapjuk a kérdéses csúcsot. Így a kvarc könnyen kimutatható olyan ásványok mellett, melyeket ugyancsak hasonló hőmérséklet körül, de víz leadásból származó endoterm csúcsuk van, ezek másodszori felmelegítéskor már természetesen nem mutatnak változást.

A montmorillonit-csoportba tartozó két ismert előfordulást vizsgáltam meg. Az egyik a nagytétényi fullerföld, a másik a macskamezői montmorillonit. A két előfordulás a termikus görbék alapján meglehetősen hasonlóan látszik. Mindkét görbén három endoterm csúcs jelentkezik, az első 180–190° C körül, a második 570–590°-nál, a harmadik, igen kis csúcs pedig 680–690° C-nál. Különbség a két görbénél csak abban van hogy a második csúcs a macskamezői anyagnál nagyobb, mint a tétényinél. Az irodalomban közölt termikus görbékkel összehasonlítva [Orcel (7), Norton (2), Gorbunov és Surügina (4)], az első két csúcs alapján a mintákat beidellitnek gondolom, kevés montmorillonit szennyvezéssel, mely utóbbira a harmadik csúcs utalna. Az eredmény a tétényi mintára vonatkozóan Venedel professzor szóbeli közlése alapján az ő vizsgálataival megegyezésben van. A macskamezői mintát ő nem vizsgálta. Mint érdekességet megjegyzem, hogy a többi kutatóval ellentétben Grim és Rowland (5) kétségbe vonják a beidellitnek mint önálló agyag-



2. ábra

- 1 Zetlitzi kaolin
- 2 Macskamezői „montmorillonit”
- 3 Nagytétényi fullerföld
- 4 Füzérradványi illit
- 5 Pilisvörösvári tűzálló agyag
- 6 Beregszászi mállott tufa
- 7 Mádi agyag

ásványnak létezését és azt állítják, hogy az kaolinitnek vagy halloizitnek és vashidroxidnak a keverékéből áll.

Megvizsgáltam továbbá kerámiai iparunk néhány fontosabb nyersanyagát. A mintákat Mattyasovszky László vegyész-mérnök volt szíves rendelkezésemre bocsátani. A füzérradványi illit termikus görbében kifejezett endoterm csúcs mutatkozik $150\text{--}160^\circ\text{C}$ között, ezt az adszorbeált víz távozása okozza. $360\text{--}370^\circ\text{C}$ között lapos, nem kifejezett endoterm csúcsot kaptam, ez a kristályrácsban lévő víz távozásától ered. Kaptam még kisebb csúcsokat $710\text{--}730^\circ\text{C}$ körül és 800°C körül is. Ez utóbbiakat nem tudom értelmezni. Az illitről nyert felvételemet összehasonlítva az irodalomban található illit-görbékkel sikerült egyes szerzők adataival megegyezést találnom azonban meg kellett állapítanom azt, hogy éppen az illit egyike azon anyagoknak, ahol a legnagyobb az ellentmondás az egyes kutatók adatai között. Norton-nál például alig észrevehető csúcsok látszanak az illit görbében 150 , 600 és 800°C -nál. Gorbunov és Surügina kis csúcsot találtak 605°C -nál, nagyobb endoterm csúcsot pedig 920°C -nál. Grim és Rowland több illit-minta között a mi magyar illitünket is megvizsgálták (tévedés folytán lelőhelyeül Sárospatakot jelölték meg). Az ő görbéjükön 4 endoterm csúcs látszik, 120 , 540 , 710 és 960°C -nál. Feltűnő, hogy az ő csúcsaik nagyobbak, mint más szerzőknél, ennek az a magyarázata, hogy ők az illit-minták felvételénél éppen a csúcsok kieséséig való tekintettel felfokozott galvanométer érzékenységgel dolgoztak. Az én illit-görbém Beek (6) görbéjéhez hasonló leginkább a csúcsok helyzetében is és az egész görbe hajlásában is.

Megvizsgáltam a pilisvörösvári tűzálló agyagot. A termikus görbe alapján halloizitnek minősítem (590°C -on éles endoterm csúcs, $100\text{--}150^\circ\text{C}$ környékén elmosódott endoterm csúcs).

A „beregzászi mállott tufa” jelzéssel beérkezett mintát a kaolincsoportba tartozó nakritnak gondolom. Erre vall a termikus görbében $580\text{--}590^\circ\text{C}$ -on kezdődő és hosszan elnyúló endoterm csúcsa. 270°C körül is kaptam a görbén egy endoterm csúcsot, ennek eredete egyelőre nincs megfejtve.

Megvizsgáltam végül a mádi bentonitos agyagot. E minta termikus görbéje bizonyos mennyiségű kaolintartalomra vall (600°C -nál lévő jól kirajzolódott endoterm csúcs), de ezenkívül több kisebb csúcs is jelentkezett, ezek helyzetét nem sikerült minden esetben reprodukálnom és így az értelmezésükkel nem is próbálkoztam foglalkozni.

További kerámiai nyersanyagminták vizsgálata folyamatban van. Talajtani Intézeti kartársaim felkérésére talajminták agyagásványtartalmának meghatározásával is foglalkozom. Távolabbi tervem a bauxitokban előforduló alumínium- és vashidroxidos ásványoknak tanulmányozása

Összefoglalás.

Az agyagásványok meghatározásánál a különböző vizsgálati módszerek közül a Röntgen-vizsgálaton kívül a differenciális termikus vizsgálatok lépnek az utolsó tíz évben egyre inkább előtérbe. A vizsgálat elvét és a vizsgálat elvégzéséhez való berendezés rövid leírását ismertetem.

A Földtani Intézet vegyi laboratóriuma berendezkedett termikus vizsgálatok elvégzésére. Készülékünk kalibrálására meghatároztam a zettlitz kaolin termikus görbét, továbbá egy tiszta kvaremintá görbét. Megvizsgáltam egy-két ismertebb montmorillonit-előfordulást, azonkívül kerámiai iparunkban használatos néhány agyagféleséget. További minták rendszeres vizsgálata folyamatban van. Tervbe vettem egyes talajféleségeink agyagásványtartalmának meghatározását, továbbá bauxitjaink termikus vizsgálatát.

Феддварине М. Фогл:

Термо-дифференциальные исследования глинистых минералов.

Кроме Рентгена в определении и изучении глинистых минералов имеют большое значение термо-дифференциальные исследования. Автор кратко излагает аппараты и способы этих исследований и занимается дальше с определением отдельных минералов на основе термо-дифференциальных кривых. Наконец автор излагает свои исследования произведенные в лаборатории Гос. Геологического Института.

IRODALOM.

- (1) Le Chatelier: Action de la chaleur sur les argiles. Bull. Soc. franç. Min. X. 1887, p. 204.
- (2) Norton: Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals. Jour Amer. Ceram. Soc. 22., 1939. p. 54.
- (3) Dean: Differential thermal analysis of Hawaiian soils. Soil Science. 63. 1947. p. 95.
- (4) Gorbunov és Surügina: Krivüje nagrevanija mineralov, vsztre-csajuscichszja v pocsvach i porodach. Poesvovedenie, 6. 1950. p. 367.
- (5) Grim és Rowland: Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials. Amer. Mineral. 27, No. 11. 1942. p. 746 és No. 12. 1942. p. 801.
- (6) Beck: Amer. Mineral. 35. 1950. No 7—8. p. 508.
- (7) Orceel: L'emploi de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des constituants des argiles des laérites et des bauxites. Congr. Int. des Mines Paris, 1935. VII Session 359—373.