

FÖLDTANI KÖZLÖNY

A MAGYARHONI FÖLDTANI TÁRSULAT FOLYÓIRATA
БЮЛЛЕТЕНЬ ВЕНГЕРСКОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ GÉOLOGIQUE DE HONGRIE
ZEITSCHRIFT DER UNGARISCHEN GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT
BULLETIN OF THE HUNGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY

XCIII. KÖTET

Agyagásvány-füzet

Сборник статей о глинистых минералах

Numéro hors série. Minéraux argileux

Tonmineralien-Band

Clay minerals volume



FÖLDTANI KÖZLÖNY XCIII. kötet. Agyagásvány-füzet. 1—158. old.

Budapest, 1963.

*A Magyarhoni Földtani Társulat Agyagásványtani Szakcsoportja
a Szilikátipari Tudományos Egyesület
és az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület
közös kiadványa*

TARTALOM — СОДЕРЖАНИЕ — CONTENTU

Dr. Nemesz Ernő: A Magyarhoni Földtani Társulat agyagásványtani szakcsoportja első szakülésének elnöki megnyitója.....	3- 6
Dr. Árkosi Klára: Agyagásványok elektronmikroszkópos vizsgálata — Study of clay minerals in electron microscope.....	7- 12
Dr. Boros Jánosné: Hazai agyagelőfordulások differenciális termikus elemzésének egyes kérdései — Some questions of the differential thermal analysis of Hungarian clays.....	13- 17
Mándy Tamás: Módszer agyagkőzetek frakcionálással egybekötött röntgenvizsgálatára — Method of X-ray examination and fractionation of clay rocks.....	18- 24
Nemesné Varga Sarolta-Székely Ágnes: Sósavval kezelt agyagásványok szerkezet-állandóságának vizsgálata — Study of the constancy of the structure of clay minerals treated by hydrochloric acid.....	25- 31
Pécsiné dr. Donáth Éva: A zeolitok termikus bomlásának vizsgálata DTA módszerrel — Examen de la décomposition thermique des zeolithes par la méthode DTA.....	32- 39
Dr. Stefanovits Pál-Bidló Gábor: Barna erdőtalaj típusok agyagfrakcióinak ásványtani vizsgálata — Mineralogical analysis of the clay fractions of some characteristic types of brown wood soils.....	40- 49
Dr. Takáts Tibor: Műszeres vizsgálatok az ásványi összetétel meghatározására — Instrumental studies for determination of the mineralogic composition.....	50- 60
Dr. Kiss Lajos: A Mád melletti Isten-hegy kaolinok kőzetének ásvány-kőzettani vizsgálata finomkerámiai szempontból — Examen mineralo-pétrographique des roches kaolinifères du mont Istenhegy à Mád sous l'aspect de la céramique fine.....	61- 76
Dr. Nemesz Ernő-dr. Varju Gyula: Na-bentonit, klinoptilolit és kálicföldpát képződése a Szerencsi-öböl riolittufájából — Bildung von Na-Bentonit, Klinoptilolit und Kalifeldspat aus dem Rhyolithuff des Szerencs-Beckens.....	77- 91
Dr. Varju Gyula-Mándy Tamás: A szegilongi kaolin genetikája — Zur Genetik der Szegilonger (Tokaj-Gebirge) Kaolinlagerstätte.....	92- 106
Dr. Barna János-Marschalkó Béla: Vizes bentonit diszperziók reológiai tulajdonságainak vizsgálata. II. — Examen des propriétés rhéologiques des dispersions aqueuses de bentonite. II.....	107- 126
Dr. Di Gléria János: A bentonitok kationadszorpciója és telítettsége — Adsorption and saturation of cations in bentonites.....	127- 131
Dr. Juhász Zoltán: Agyagfésécsék vizsgóadszorpciós izotermáinak tanulmányozása. A fajlagos felület szerepe az agyakok tulajdonságában — Изучение изотерм адсорпции водного пара на р. зновидностях глин и роль удельной поверхности в свойствах глики.....	132- 135
Rappné Sik Stefánia: Metilénkék és malachitzöld adszorpciója hidrogénmontmorilloniton — Adsorption of methylene blue and malachite green on hydrous montmorillonite.....	136- 141
Dr. Szántó Ferenc: Bentonitok elektrokémiai tulajdonságairól és dezaggregálásáról — Über die elektrochemischen Eigenschaften und die Desaggregation der Bentonite.....	142- 145
Földváriné dr. Vogl Mária: A DTA vizsgálati módszer jelenlegi állása.....	146- 149
Kliburszky Béla: A DTA készülékek műszaki megoldásai.....	150- 152
Bidló Gábor: A DTA és a röntgen-analízis szerepe az ásványok azonosításában.....	153- 154
Mándy Tamás: Megjegyzések a reakcióhőmérséklet pontos meghatározásához.....	154- 155
Dr. Weltner Margit: A kőszenek hőbomlási vizsgálatával kapcsolatban megjegyzések.....	156
Dr. Juhász Zoltán: Kaolinok égetése során végbemenő reakciók tanulmányozása DTA-val.....	156- 157
Dr. Takáts Tibor: Megjegyzések a különböző kementcetípusokkal nyert görbék összehasonlíthatóságáról.....	157

A MAGYARHONI FÖLDTANI TÁRSULAT AGYAGÁSVÁNYTANI SZAKCSOPORTJA ELSŐ SZAKÜLÉSÉNEK ELNÖKI MEGNYITÓJA*

DR. NEMECZ ERNŐ

A harmincas évek elejére esnek az agyagásványokon végzett első röntgenvizsgálatok. Ezek fordulópontot jelentettek az agyagásványkutatásban és a nyomokban feltárt ismeretek szinte egy csapásra az ásványtani érdeklődés középpontjába helyezték az ásványoknak e páratlanul érdekes csoportját.

A röntgensugárzás felhasználásának, pontosabban a Debye–Scherrer diagramok alkalmazásának nagy jelentősége főleg abban állott, hogy a mintegy két évszázadon át, a kémiai összetétel apró különbségei alapján leírt, több mint 230 féle idesorolható ásványról kiderült, hogy azok szerkezeti tekintetben mindössze néhány főtípust képviselnek. E téren is kitűnt, hogy az ásványok kristályszerkezete állandóbb, mint a kémiai összetételük.

E szerkezeti szemlélet előtérbe kerülése nemcsak azért volt fontos, mert első ízben tette lehetővé az áttekintést e példátlanul kaotikus ásványcsoporton, hanem a porfelvételi diagram révén lehetséges volt adott esetben az egyes típusok, fajták konkrét meghatározása, osztályozása s ezzel előállt a szó valódi értelmében vett tudományos kutatás lehetősége is.

Kezdetben az agyagásványok természetbeni előfordulásának tanulmányozásán volt a sor. A röntgen- és a korán hozzácsatlakozó DTA-módszer felhasználásával egyre szélesebb és változatos előfordulási viszonyoknak megfelelő körből váltak ismeretessé az agyagásványok. Egyidejűleg terelődött a figyelem a kristályszerkezet problémájára is, melynek megoldását nagy mértékben vitték előre Paulingnak — általában a filloszilikátokra vonatkozó — elgondolásai.

Az agyagásványok gyakoriságuk és változatos, sokszor különleges tulajdonságaik révén nagy szerepet visznek természeti folyamatokban és sokféle gyakorlati alkalmazásuk fejlődött ki. Ezért sokféle tudományág kutatóinak figyelmét vonták magukra. A mineralógus mellett hamarosan geológusok, fizikusok, kolloidkémikusok, agrokémikusok és különféle technológiák képviselői is intenzíven és sokszor nagy apparátussal vették ki részüket ennek az ásványcsoportnak kutatásában.

Legyen szabad rámutatnom egészen röviden azokra a körülményekre és sajátosságokra, melyek az agyagásványok iránti tudományos és technikai tekintetben egyaránt megnyilvánuló nagy érdeklődést indokolják.

A földtan szempontjából fontos, hogy kitűnt az agyagásványok nagy szerepe sok és főleg nagy kiterjedésű földtani folyamatokban. A keletkezési feltételek széles skáláját felölölő ásványcsoport tagjait mindenütt megtaláljuk a földkéregben, ahol akár több száz fokos és nagynyomású gőzök tevékenykedtek, vagy akár közönséges hőmérsékleten és nyomáson, de nagy kiterjedésben a primér ásványok lassú mállása ment végbe.

* Elhangzott az Agyagásványtani Szakcsoport alakuló szakülésén 1960. február 29-én.

Ezért a legszorosabb értelemben vett ortomagmás kőzetképződés kivételével, de az utómagmás folyamatokhoz már szorosan kapcsolódva, érteleértől az üledékekig és talajokig mindenütt szerepelnek és a lezajlott folyamat indikátorai.

Pegmatitok irtégeiben — valószínűleg azonban késői szakaszban kialakulva — hidrotermális értelepekben, és azok kíséretében kivált kőzetekben hidrotermális utóhatásként oly tömegben keletkeznek, hogy sokszor az eruptív kőzetek — főleg vulkanitok — eredeti tömegének nagyobb része az eruptív folyamat teljes konszolidációja végén már az agyagásványok heterogén rendszeréből áll.

A felszíni és felszínközeli mállási folyamatok az agyagásványok legnagyobb tömegeit termelik. Jóllehet a primér ásvány kémiai bomlásának és az agyagásvány szintézisének e lassú folyamatáról egyelőre kevés pontosat tudunk, néhány tényező szerepét ismerjük. A hőmérséklet nagy befolyását látjuk abban, hogy míg a sarkövi üledékekben csak szórványosan találunk anyagásványokat, addig Brazília trópusi övében nem ritkán több száz méter vastagságú, főleg kaolintartalmú reziduális üledékek halmozódnak fel.

A finomszemű klasztikus üledékekben a homoktól az agyagos kőzetekig kisebb vagy uralkodó mennyiségben mindenütt kimutatták az agyagásványokat. E, rendszerint tengeri üledékekben az eredetileg leülepedő agyagásványok a diagenézis során úgy látszik jelentős szerkezeti és kémiai változásra is átesnek. G r i m a Kaliforniai partok közelében figyelte meg, hogy a kaolin a fokozódó mélységgel montmorillonitnak, majd illitnek adja át a helyét. A geokémiai változások, melyek a szedimentáció kísérik az ioncserek révén az egész óceán ionháztartására nagy befolyást gyakorolnak. Számos megfigyelés alapján egyes kutatók azt a nézetet vallják, hogy az agyagásványok együttese és a kristályosodási texturák alapján az üledékképződés mélysége pontosan megállapítható.

Az agyagásványok vázolt gyakorisága nyomatékot ad változatos tulajdonságaiknak is. E sokrétű sajátságok, a kolloid kristályméretek, a változókéony kémiai összetétel és sajátságos szerkezeti anomáliák következtében alakulnak ki.

Az elektromosan töltött részecskék, az adat ionjai és molekulái kölcsönhatásaként érdekes elektrokémiai jelenségek lépnek fel. A kataforézis, filmképződés és a permszelektivitás jelensége a kutatások súlypontja e téren. Még fontosabbak azonban az ioncsere reakciók, melyek a montmorillonit csoport ásványai esetében, szerkezeti-kémiai okoknál fogva, a legfeltűnőbbek. A plasztikusság, felületi adszorpció, duzzadás, gélképződés, interlamínáris szorpció, hidratáció megannyi lényeges sajátság, melyet csak felsorolás-szerűen érinthetünk, de mind geológiai-talajtani, mind technológiai szempontból nagy figyelemre tarthatnak igényt.

E tulajdonságok gyakorlati jelentőségét első helyen a talajtan szempontjából emeljük ki. Az agyagásványok, szerves molekulákkal kombinálódva nagy befolyást gyakorolnak a talaj fizikai állapotára, az ioncserek révén egyes kationok forgalmát szabályozzák és hatással vannak a talaj kémhatásának alakulására. Itt említem, hogy az általános mérnöki munka, az út-, vasút-, völgyzárógát építés, alapozás és általában a mélyépítés egyre szorosabb érintkezésbe jut az agyagásványok kutatásával s már jelenleg is szerteágazó ismereteket halmozott fel az agyagásványok talajmechanikai szerepét illetően.

Az olajgeológiában és olajtermelésben egyre jobban kitűnik az agyagásványok nagy szerepe. A Schlumberger-szelvények értelmezése éppúgy nem lehetséges az agyagásvány-hártyák modern elektrokémiai elmélete nélkül, mint ahogy a homokok áteresztőképességének vizsgálatában is elengedhetetlen a kis mennyiségben mindig jelenlevő agyagásványok szerepének tanulmányozása. H u g h e s ama megállapítása, hogy kevés agyagásványoktól mentes produktív olajmezőt ismerünk, továbbá annak a szerepnek felbecsülése, melyet az agyagásványok e telepeken játszanak, különösen az olajgeológia és általában az olajipar figyelmét erősen az agyagásványokra irányította. Az Amerikai Petróleum

Intézet hatalmas anyagi erőforrások felhasználásával nagyszabású agyagásványkutatói programot bonyolít le, melynek kiadványait, sőt a náluk beszerezhető tiszta agyagásvány-mintákat is jól ismerjük.

A kolloidméretű kristályokban való kifejlődés is sokféle gyakorlati alkalmazási lehetőséget biztosított az agyagásványoknak. Az adszorpciós tulajdonságok a derítőképesség hordozói, melyet az olajipar használ ki nagy mértékben. A kémiai ipari eljárásokban gyakran találkozunk agyagásványokkal, mint adszorbensekkel, katalizátorokkal vagy azok hordozóival, a kiszáradt gélek nagy szilárdsága miatt pedig öntődei formahomok kötésére nyernek előnyösen felhasználást.

A kerámiai alkalmazást azért említem utolsónak, mert ennek az ősrégi technológiának kapcsolata az agyagokkal közismert. Ismeretes azonban az is, hogy e rendkívül sok gyakorlati tapasztalat ellenére a modern kerámiai iparnak egyik főgondja a nyersanyag, vagyis az agyagásványok, és ezek tulajdonságainak szeszélyes változékonysága.

Az agyagásványoknak földkéregbeli fontos szerepét világítja meg végül szovjet szerzőknek a Föld energiaforgalmára vonatkozó új elmélete. E szerint a földkéreg mélyebb zónáiban az eruptív folyamatok számára rendelkezésre álló energia végső soron a nap sugárzó energiájából származik, melynek közvetítői az agyagásványok. A felszínen mállás útján — tehát a nap energiájának felhasználásával képződő agyagásványokban ugyanis az Al—O távolság átlagosan 2,1 kX a földpátok 1,9 kX távolságával szemben. E nagyobb távolságnak megfelelő nagyobb belső energia az üledékes kőzetek mélybesülledése és újból földpátokká alakulása közben hő alakjában szabadul fel. Ha az elmélet még több részletadattal bizonyítást nyer, az agyagásványok a már említett jelentőségükön kívül, mint az eruptív folyamatok s így a geokémiai körforgalom és geológiai mozgások fő okozói fognak előttünk állani.

Az agyagásványok szerepét és jelentőségét a különböző természeti folyamatok vagy változatos gyakorlati alkalmazások tekintetében az eddigi kutatások alapján — melyekre az előzőekben röviden utaltam — ugyan felismerték már, azonban még távolról sem egész terjedelmében. E mellett az agyagásványokkal különösképpen úgy vagyunk, hogy a folyton mélyülő kutatások nyomában egyre bonyolultabb kérdések merülnek fel.

Az újabb és nehéz problémák mellett sajtóságos módon mindig vissza kell térni az alapokhoz is, amely téren az agyagásványok meghatározása, különösen kvantitatív értelemben máig megoldatlan feladat. Komplikáltabb esetben a kvalitatív meghatározás is nagy nehézségekbe ütközik, mint pl. a talajban, a közönséges agyagban és palában.

A kristályszerkezeti kutatások sincsenek minden téren megnyugtatóan lezárva, és még problematikussabb a szerkezeti pozíciók betöltésmódja. Igen sok tennivaló van még a genetikai kérdések tisztázására s ezzel összefüggésben az agyagásványok már említett indikátor szerepének kiaknázására. A mesterséges szintézis körülményeiből több idetartozó ásvány képződési viszonyait ismerjük már. A dickit jelenléte szulfidos értelepeken pl. semleges ill. gyengén alkalikus közeget jelez és valószínűleg az agyagásványok különböző fajtáinak egymásra következése az üde kőzettől a telérfalig, mint pl. a montmorillonit-illit-kaolin-szericit-dickit és más hasonló sorok jellegzetesek a lezajlott hidrotermális folyamatra. A részletvizsgálatok azonban még hátra vannak.

Talajokban és közönséges agyagokban az agyagásványok további szerepének tisztázása sajnos nagy nehézségekbe ütközik a mennyiségi, sőt gyakran minőségi meghatározási lehetőségek említett gyaroltsága miatt. A technikai alkalmazás során a nyersanyag tisztítása, osztályozás, előkészítés, aktiválás oly sok kérdést vet fel, melyet ez alkalommal érinteni sem lehet.

Szerteágzó tudományos és gyakorlati jelentősége miatt az agyagásványokkal kapcsolatos problémák kutatása igen intenzíven és nagy nemzetközi részvétellel folyik. A modern kutatások e téren nálunk 1950-től számíthatók. Egy évtized alatt lényeges

előrehaladás történt nálunk a meghatározó módszerek elsajátítása terén, sőt az apparatura fejlesztése terén is vannak eredmények (Földváriné, Erdy-Paulik). A telepítési kutatások a legsikeresebbek közé sorolhatók és számos agyagásványtelepet tártak fel. Vannak eredmények a szerkezeti pozíció betöltés szabályainak megállapításában, a nyersanyag tisztításában, genetikai kérdések tisztázásában, több vizsgálat ismeretes a hidroagyagásványfajták köréből, jelentősek a reológiai vizsgálatok és számos egyéb kutatás.

Minél jobban mélyültek azonban a vizsgálatok és egyúttal minél szélesebb szempontokból vetődtek fel az agyagásványokkal összefüggő problémák, annál jobban érződött az agyagásványokkal foglalkozó kutatók tudományos szervezetének hiánya. A néhány speciális kérdés megoldására szervezett, rövid életű bizottságok nem pótolhatták az állandó jellegű és széles szakmai körű szervezet hiányát. Számos külföldi példa is arról győz meg, hogy eredményes kutatás az érdekelt kutatók összefogása, közös erőfeszítése, illetőleg olyan szervezet nélkül, amely ezt intézményesen biztosítja, ma már nem lehetséges.

Ennek felismerése adta a hazai agyagásványtani szervezet megalakításának gondolatát, amely akképpen realizálódott, hogy 13 intézmény agyagásványkutatásban érdekelt kutatói fordultak ilyen értelmű javaslattal a Magyarhoni Földtani Társulat Elnökségéhez. A Társulat választmánya 1960. jan. 12-iki ülésén foglalkozott a javaslattal. Megértve és méltányolva a javaslatot indokoló elgondolásokat, lelkesen járult hozzá a Társulat keretei között szervezendő Agyagásványtani Szakcsoport megalakításához.

Ezek előrebocsátásával röviden ismertethetem a szervezeti téren azóta lezajlott eseményeket.

A Szakcsoport első Vezetőségi ülését 1960. febr. 1-én tartotta, melyen a 13 javaslattevő, mint az ideiglenes vezetőség tagja a szakcsoport elnökévé dr. Nemecezernt, titkárává dr. Varrjú Gyulát választotta. E vezetőségi ülés fő feladatként az Agyagásványtani Szakosztály szervezését jelölte meg és kialakította az 1960. évi I. felének munkatervét. E szerint háromhetenként hétfői napokon szaküléseket tartunk.

A vezetőségi ülés javasolta továbbá hazai standard minták összeállítását és vizsgálatát. A munka kivitelezésével az elnököt és titkárt bízta meg. Határozat született arra, hogy a Szakcsoport vegye fel a hasonló külföldi Társulatokkal a kapcsolatot, hogy a hazai agyagásványkutatás kellő képviseletet kapjon már az ez idei külföldi agyagásvány konferenciákon.

E legelső intézkedésekből is kitűnik, hogy a szakcsoport létrehozásának célja: a hazai agyagásványkutatás minden irányú előmozdítása a társadalmi összefogásban rejlő lehetőségek felhasználásával. Tudományos szervezet, amely mindazokat a szakembereket tömöríti, akik önként részt kívánnak venni a hazai agyagásványok földtani feltárásában, bármilyen szempontú tudományos és technológiai vizsgálatában s végül azokat, akik gyakorlati (technológiai) alkalmazásokkal foglalkoznak. A szervezet egyik legfontosabb feladata, hogy az agyagásványokkal kapcsolatos kutatási eredmények számára nyilvánosságot teremtsen s egyúttal biztosítsa e nehéz kutatási terepen annyira fontos érdembeli, minden szubjektivitástól mentes tudományos vita lehetőségét is.

E célkitűzések összeesnek a nagyműltű Földtani Társulat legjobb hagyományaival és reméljük, hogy e Szakosztály a széleskörű hazai adottságok alapján nemcsak hazai, de világszinten is eredményekkel gazdagítja majd a tudományt és életerős hajtással növekszik a Társulat évszázados törzsén.

AGYAGÁSVÁNYOK ELEKTRONMIKROSKÓPOS VIZSGÁLATA

DR. ÁRKOSI KLÁRA

Összefoglalás: Szerző a cikk első felében ismerteti az agyagásványok vizsgálatával kapcsolatos elektronmikroszkópos preparatív módszereket. A továbbiakban a legfontosabb hazai agyagásványok vizsgálatával kapcsolatos saját eredményei alapján tárgyalja az elektronmikroszkópos és elektrondiffrakciós módszer által nyújtott lehetőségeket.

(I.–IV. táblával)

Az ásványtanban agyagásvány néven összefoglalt ásványokat többek között az jellemzi, hogy egyedi szemcséik a kolloid mérettartományba esnek. Az egyedi szemcsék mérete és alakja nagymértékben befolyásolja az egyes agyagásványok fizikai-kémiai sajátságait.

Az elektronmikroszkóp ma már az agyagásványok vizsgálatának egyik igen fontos eszköze, melynek segítségével közvetlen felvilágosítást kaphatunk az egyedi szemcsék morfológiájáról, méreteiről, valamint a kőzeten belül való elhelyezkedésükről.

Az agyagásványok vizsgálata a tisztán tudományos szempontok mellett részint az egyes talajtípusok jellemzése, másrészt felhasználásuk szempontjából igen fontos. Jelen munkámban nem kívánok kitérni e kérdések részleteire, hanem magával az elektronmikroszkópos vizsgálati módszerrel foglalkozom, különböző — főként hazai — agyagásványokon végzett vizsgálataimból kiragadott példákkal illusztrálva.

Vizsgálati módszerek

Egyedi részecskék vizsgálata

Ha egy agyagásvány darabra vizet öntünk s alaposan összerázzuk, rendszerint szétesik egyedi szemcsékre. Amennyiben ez a szétesés önként nem következik be, különböző diszpergálási eljárásokhoz folyamodhatunk. A diszpergálás lényegében kétféle módon történhet: egyrészt mechanikus úton (mozsárban való szétdörzsölés vagy rázógépből való rázatás), másrészt detergens anyagok hozzáadásával. Ilyen detergens anyagok főként elektrolitok, melyek egyik ionja a felületre adszorbeálódik, annak töltést kölcsönöz. A töltés következtében a szemcsék között fellépő elektrosztatikus taszító hatás elősegíti a diszpergálódást, illetve megakadályozza a már diszpergált részecskék újabb aggregálódását.

Az egyedi szemcsékre szétdiszpergált anyagból az elektronmikroszkópos vizsgálathoz többféle módon készíthetünk preparátumot:

1. Csepp-preparátum készítése. A diszpergált anyag vizes szuszpenziójából hígítási sorozatot állítunk elő s e sorozat minden tagjából felcseppentünk finom kacs segítségével a preparátumhordozóra. Hordozóként kb. 3 mm átmérőjű, igen finom fémrostélyra kifeszített, mintegy 100–150 Å vastagságú műanyaghárttyát (kolloidum, Formvar) használunk. A felcseppentett szuszpenziót szobahőmérsékleten beszárítjuk. Amennyiben detergens anyagot adtunk hozzá, vagy pedig eredeti anyagunk tartalmaz vízben oldódó sókat, gondoskodnunk kell ezek eltávolításáról. Ez esetben a felcseppentés után pár másodpercig várunk, majd szűrőpapíradarkával leszívattjuk a felcseppentett folyadékot a hárttya felületéről. Minthogy a szemcsék a hárttya felületén adhéziós erővel

megkötődnek, a szűrőpapírral történő leszívataásnál csak a szuszpendálószer, ill. a benne oldott sókat távolítjuk el. Utána kaccsal, vagy kapilláris pipettával egy csepp deszt. vizet cseppentünk minden preparátumra, majd ezt is leszívátjuk. Ezt a kimosást két-háromszor megismételve az összes vízben oldódó anyagot sikerül eltávolítanunk. Egy másik eljárás, hogy a cseppek tökéletes beszáradása után a preparátumot deszt. vízbe mártva kétszer 15-20 percig kiáztatjuk.

Fenti módszerrel készített csepp-preparátumoknak hátránya, hogy a csepp az elektronmikroszkóp látóterénél sokkal nagyobb, tehát egyszerre csak egy kis része fényképezhető le. A felületi feszültség a csepp beszáradásánál a szemcsék egy részét a szélekre kisodorja s így — főleg heterogén anyagoknál — nem kapunk megfelelően áttekinthető képet.

Kicsiny — az elektronmikroszkóp látóterében elférő — cseppek előállítására szolgál a porlasztásos módszer. Ennél az eljárásnál porlasztó segítségével állítjuk elő a megfelelő hígítású szuszpenzióból a cseppeket a hordozóhártán.

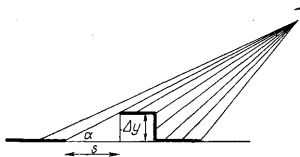
2. Hártával együtt történő preparálás. Az agyagásványok egy része — elsősorban a montmorillonit — igen hajlamosak a filmképzésre. Ha belőlük az ismertetett módon csepp-preparátumot készítünk, a hordozóhártán igen vékony, összefüggő film keletkezik s ez a vizsgálatot zavarja. Ilyen esetben a következő eljárást alkalmazhatjuk: A vizsgálati anyagot tömény amilacetátos kolloidumoldat egy cseppjével mozsárban jól eldörzsöljük. A nagy viszkozitású kolloidumoldat bevonja az egyes szemcsék felületét s azok összetapadását megakadályozza. Szétdörzsölés után amilacetáttal annyira hígítjuk fel, hogy belőle vízfelületre cseppentve 100–150 Å vastagságú hártya keletkezzék. Ezt a hártát — melyben az egyedi szemcsék begyazódva, egymástól izoláltan helyezkednek el —, a hordozórostélyra kiemeljük s így visszük be vizsgálatra az elektronmikroszkópba (I. tábla, 1.). Ha szükséges, hogy a szemcsék ne legyenek begyazva a hártába, úgy a kiemelést 100–150 Å vastagságú Formvar (polivinilformaldehid) hártával borított rostélyal végezzük. A kettős hártát víztől megszáritjuk, majd amilacetátba helyezve a kolloidumot kioldjuk. Így a Formvar hártya felületén az egyedi szemcsék jól izoláltan maradnak vissza.

3. Fagyasztva száritás. A módszer lényege, hogy megfelelő hígítású szuszpenziót felcseppentve, hirtelen befagyasztjuk, majd az oldószert vakuumban elpárologtatjuk. Elegendően híg szuszpenzió esetén a szemcsék egyáltalában nem érintkeznek egymással, s így az aggregálódás lehetősége kiküszöbölődik. Előnye e módszernek, hogy hártya nélkül is preparálhatunk igen finom, vékony lemezekéből, tükből álló anyagokat, s ezáltal a kép kontrasztosabb lesz.

Árnyékolás

Az agyagásványok egyedi szemcséinek többsége vékony lemez, vagy tű, melyeket az elektronsugarak — keménységüktől függően — többé-kevésbé átvilágítanak. Így a készített felvételek nem lesznek eléggé kontrasztosak.

A kontrasztosság növelése céljából a preparátumokat vizsgálat előtt ún. „árnyékolási” eljárásnak vetjük alá. Ennek lényege, hogy a preparátum felületére vakuumgőzölő berendezésben mintegy 10⁻⁵ Hg mm vakuumban ferdén vékony fémréteget gőzölögtetünk (I. ábra). A preparátum felületét a lecsapódó fémgőz egyenesen bevonja egy igen vékony (10–30 Å)



1. ábra. Az árnyékolás elve. — Fig. 1. Principle of shadowing

fémréteggel, azonban a ferde párologtatás következtében a szemcséknek az elpárologtatási hellyel ellentétes oldalán nem rakódik le fém. Ezáltal a preparátum kontzstossága igen megnövekszik (I. tábla, 2.).

Az árnyékolás teszi lehetővé a szemcsék vastagságának meghatározását is, amennyiben egyszerű geometriai összefüggés alapján az árnyékhosszból (l) a vastagság (d) kiszámítható:

$$d = l \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad \text{ha } \alpha \text{ az árnyékolás szöge.}$$

A szemcsék másik két méretét a nagyítás ismeretében a felvételen közvetlenül kimérhetjük.

Hátránya az árnyékolásnak, hogy a lerakódó fémréteg a szemcseméreteket megváltoztatja, tehát mérési hibát okoz, melyet korrekcióba kell venniük. Ezenfelül igen vékony, lemezes kristályok vizsgálatánál, melyeknél a lemezek vastagsága mindössze néhány 10 Å nagyságrendű, az árnyékoló fém — hasonló nagyságrendű vastagsága miatt — teljesen elfedheti a szemcséket.

Ásványok szerkezetének vizsgálata

Ha az agyagásványokat eredeti, porítatlan állapotában vizsgáljuk, akkor az egyedi szemcséknek az ásványon belüli elhelyezkedésére kapunk felvilágosítást, amiből viszont a keletkezés körülményeire (pl. szedimentálódás) vonhatunk le következtetéseket.

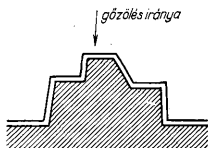
A tömör ásványminták szerkezetének vizsgálata kétféle módszerrel történhetik:

1. Az ásvány felületéről (törésfelületéről) készült lenyomatok, replikák,
2. Az ásványból készült ultravékony metszetek vizsgálatával.

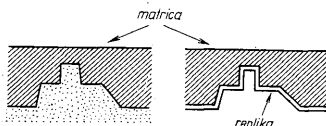
1. Replika-eljárások. Elvük a következő: Kiválasztunk egy lehetőleg sima felületet s erről készítünk egy olyan vékony lenyomatot, mely a felület finomszerkezetét híven leképezi s az elektronmikroszkópban közvetlenül átvilágítható. Ilyen lenyomatok készítése egy vagy több lépésben történhetik; eszerint egy- és többlépéses replikákat különböztetünk meg.

a) Egylépéses replika. Mindazoknál az agyagásványoknál, melyek vízben erősen duzzadnak, vagy oldószerezrel (pl. hidrogénfluoriddal) kioldhatók, egylépéses szén replika módszert használunk [1].

A vizsgálati anyag felületére vákuumban merőleges irányban vékony szénréteget párologtatunk. A szén elpárologtatása kis módosítással ugyanabban a berendezésben végezhető el, mint az árnyékolásra használt fémek elgőzölése. A szénréteg, melynek vastagsága 40-50 Å, egyenletesen bevonja a felületet és annak struktúráját igen pontosan követi (2. ábra). A szénréteg előállítását után a vizsgálati anyagot vízbe helyezük. A legtöbb agyagásvány duzzadás közben szemcsékre esik szét s a szénhártya épségben visszamarad. A szénhártya felületére tapadó szemcséket cc. HIF-ban történő áztatással oldjuk ki. Utána a szénhárttyát ismét deszt. vízbe emeljük át kimosás céljából. Száradás után a hártya elektronmikroszkópban közvetlenül vizsgálható (I. tábla, 3.).



2. ábra. Egylépéses replika készítése. — Fig. 2. Preparation of a replica in one step



3. ábra. Kétlépéses replika készítése — Fig. 3. Preparation of a replica in two steps

b) Kétlépéses replika. E módszer lényege, hogy a felületről először egy vastagabb negatív lenyomatot (matrica) készítünk, majd erről a lenyomatról készülő egy második, pozitív lenyomat (3. ábra), mely olyan vékony, hogy elektronsugarakkal átvilágítható.

A matrica készítése többféle eljárással történhet: hőre lágyuló műanyag lapot préselhetünk a felületre, oldószerrel nedvesített celluloid lapot préselhetünk rá, tömény kollodium, vagy polistírol oldatot önthetünk és száríthatunk be a felületen. Minden esetben a matrica felületén a vizsgálati anyag negatív lenyomatát kapjuk meg. Ha a felület eléggé sima, a matrica kihülés vagy száradás után egyszerűen leválasztható. Durvább felületek esetén vízbe helyezve lazítjuk fel és mossuk le a szemcséket. Így is megtörténik, hogy a szemcsék egy része a matrica anyagába beletapadva onnan el nem távolítható.

A matrica elkészülte után felületére vékony szén, esetleg Au-Al réteget gőzölünk vakuumban, majd a matricát megfelelő oldószerben kioldjuk. A matricából el nem távolított szemcsék ilyenkor a gőzölt hártya felületén maradnak, ily módon egymás mellett lenyomatokat és eredeti szemcséket vizsgálhatunk az elektronmikroszkópban. A szemcséket is tartalmazó replikákat pseudo-replikának nevezzük.

2. Ultravékony metszetek. Újabbán indult fejlődésnek az agyagásványok vizsgálatának ama módja, hogy az ásványból igen vékony, mintegy 200 Å vastagságú metszetet készítünk. Ilyen vékony metszetek készítése igen körülményes. Az anyagot elsősorban jól ki kell szárítani, ami egyszersmind a szerkezet bizonyos megváltozását jelenti. Szárítás után a vizsgálati anyagot beágyazzuk. A beágyazás lassan polimerizálódó műanyagba, leggyakrabban metil- és butilmetakrilát megfelelő arányú elegyében történik. A metszést ultramikrotommal végezzük. Az ultramikrotom segítségével előállított metszetek olyan vékonyak, hogy elektronsugárral átvilágíthatók.

Ez a metodika ma még meglehetősen nehezen alkalmazható az agyagásványok vizsgálatában az anyag nagy keménysége miatt. A kísérletek olyan irányban folynak, hogy megfelelő, vízzel elegyedő beágyazó anyagok alkalmazásával a szárítást el lehessen kerülni, s ezáltal az anyagot megkíméljük a zsugorodás okozta szerkezetváltozásoktól.

Néhány hazai agyagásvány vizsgálata

Az elektronmikroszkóp segítségével szereshető tapasztalatokat néhány hazai agyagásvány példájával illusztráljuk.

Az elektronmikroszkóp elsősorban a szemcsék morfológiájának és méreteinek meghatározására ad lehetőséget.

Elektronmikroszkópos felvételeink alapján sikerült tisztáznunk, hogy különböző hazai bentonit lelőhelyek anyaga főként a szemcseméretben mutat eltérést [2]. Így a nagytéyi bentonit alig megkülönböztethető, finom, pehelyszerű lemezkeítől (I. tábla, 4.) a pákozdi előfordulás 5-6 μ -t is elérő vékony lapjaiig (II. tábla, 5.) a legkülönbözőbb szemcseméreteket találjuk meg.

Bentonitoknál — főleg a Na-bentonitnál — jól tanulmányozható a filmképző sajátság is (II. tábla, 6.).

Jól kristályosodó, szabályos kristályformában jelentkező anyagoknál a kristályosodás fokát ellenőrizhetjük, ami a felhasználhatóság szempontjából fontos lehet. Így pl. megfigyelhető a hazai legjobb minőségű papírborító kaolin, a szerencsi kaolin (II. tábla, 7.) és a sokkal rosszabbul kristályosodott felsőpetényi kaolin (II. tábla, 8.) közötti különbség. Általános tapasztalat, hogy a finomabb szemcséjű anyagok rosszabbul kristályosódtak, mint a nagyobb szemcséjűek, néha azonban találunk kivételeket. Így pl. az ún. vörös kaolin szemcséi mindössze 0,1-0,2 μ méretűek, az anyag mégis eléggé szabályos kristályokból áll (III. tábla, 9.).

Elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján mutatott rá elsőként Bates [3] a halloysit csöves szerkezetére. Ma már elfogadott álláspont, hogy az elektronmikroszkópban látható csöves szerkezet tulajdonképpen igen vékony lemezek összepödrődéséből adódik. Vitatott azonban az, hogy a lemezek összepödrődése már az ásványon belül fennáll, vagy csak a diszpergálásnál történik. Saját méréseink alapján a szemcsék keresztmetszet-hosszúság aránya mind az ásványban, mind az egyedi szemcsékre szétdiszpergált anyagban azonos, ami azt igazolja, hogy a csöves szerkezet már az ásványon belül megvan.

Következtethetünk az anyag tiszta vagy kevert voltára (III. tábla, 10.), valamint a csövek falvastagságára is (III. tábla, 11.).

Meg kell jegyeznünk, hogy anyagok identifikálására az elektronmikroszkóp önmagában nem alkalmas. Ennek illusztrálására szolgál a III. tábla 12. és IV. tábla 13. felvételen szereplő hidromuskovit ill. illit. Mindkét anyag hosszúkás, vékony kristálylemezekből áll, s az elektronmikroszkópos kép alapján egyáltalában nem különböztethetők meg egymástól. Ilyenkor további felvilágosítást az elektron- és röntgen-diffrakciós felvételek adnak.

Különböző előfordulási helyeken, különböző körülmények között keletkezett egyazon ásványnak ugyanekkor igen különböző lehet a morfológiája. Így pl. a bombolyi glaukonit (IV. tábla, 14.) elektronmikroszkópos képe többségében közel izodimenziós szemcséket mutat, míg az úrkúti anyag hosszúkás, lécecske alakú kristályokból áll (IV. tábla, 15.). Ugyanennek az ásványnak replikamódszerrel készített képen a hosszúkás szemcsék bizonyos fokú orientált elrendeződését láthatjuk (IV. tábla, 16.).

TÁBLAMAGYARÁZAT — EXPLANATION OF PLATES

I. tábla — Plate I

1. Bentonit. Tokaj hegység. I : 11.250 — 1. Bentonite. Tokaj Mountains I : 11.250
2. Bentonit. Mád-Vasbánya. Árnýékolás: Au I : 6.450 — 2. Bentonite. Mád-Vasbánya. Shadowing: Au I : 6.450
3. Kaolin. Szerencs. Szénreplika. I : 11.250 — 3. Kaolin. Szerencs. Coal replica. I : 11.250
4. Bentonit. Nagytétény. Árnýékolás: Au I : 11.250 — 4. Bentonite. Nagytétény. Shadowing: Au I : 11.250

II. tábla — Plate II.

5. Bentonit. Pákozd. Árnýékolás: Au I : 7.350 — 5. Bentonite. Pákozd. Shadowing: Au I : 7.350
6. Nátriumbentonit. I : 9.000 — 6. Sodium bentonite. I : 9.000
7. Kaolin. Szerencs. Árnýékolás: Pd I : 5.100 — 7. Kaolin. Szerencs. Shadowing: Pd I : 5.100
8. Kaolin. Felsőpetény. Árnýékolás: Pd I : 12.000 — 8. Kaolin. Felsőpetény. Shadowing: Pd I : 12.000

III. tábla — Plate III.

9. Vörös kaolin. Pilisvörösvár. Árnýékolás: Pd I : 11.250 — 9. Red kaolin. Pilisvörösvár. Shadowing: Pd I : 11.250
10. Kaolin-halloysit elegy. Felnémét. Árnýékolás: Pd I : 6.900 — 10. Mixture of kaolin and halloysite. Felnémét. Shadowing: Pd I : 6.900
11. Halloysit. Cserszegtomaj. Árnýékolás: Pd I : 51.750 — 11. Halloysite. Cserszegtomaj. Shadowing: Pd I : 51.750
12. Hidromuskovit. Füzérradvány. Árnýékolás: Pd I : 11.250 — 12. Hydromuscovite. Füzérradvány. Shadowing: Pd I : 11.250

IV. tábla — Plate IV.

13. Illit. Némti. Árnýékolás: Pd I : 11.250 — 13. Illite. Némti. Shadowing: Pd I : 11.250
14. Glaukonit. Bomboly. Árnýékolás: Pd I : 11.250 — 14. Glauconite. Bomboly. Shadowing: Pd I : 11.250
15. Glaukonit. Úrkút. Árnýékolás: Pd I : 11.250 — 15. Glauconite. Úrkút. Shadowing: Pd I : 11.250
16. Glaukonit. Úrkút. Szénreplika. I : 15.000 — 16. Glauconite. Úrkút. Coal replica. I : 15.000

IRODALOM — REFERENCES

1. Bradley, D. E.: Brit. J. Appl. Phys. 5. 65—66. 1954. — 2. Árkosi, K.—Barna, J.: Acta Chimica 4. 169—180. 1954. — 3. Bates, T. F.—Hildebrand, F. A.—Swineford, A.: Am. Mineral. 35. 463—84. 1950.

Study of clay minerals in electron microscope

DR. K. ÁRKOSI

In the first half of the paper, the author discusses the preparative electron microscopic methods applied to the analysis of clay minerals. On the basis of her own results obtained while analysing the most important Hungarian clay minerals, she sets forth, in the further discussion, the possibilities offered by the use of the electron microscope and of the method of electron diffraction.

HAZAI AGYAGELŐFORDULÁSOK DIFFERENCIÁLIS TERMIKUS ELEMZÉSÉNEK EGYES KÉRDÉSEI

DR. BOROS JÁNOSNÉ*

Összefoglalás: Szerző a hazai agyagok vizsgálatánál a Földváriné—Kliburszky féle kompenzációs DTA-módszert, TG és Dil. módszereket alkalmazta. Ezek segítségével sikerült kimutatni, hogy a bombolyi kaolin nakritot tartalmaz a kaolinit és dickit mellett.

A fűzéradványi illit az illit mellett hidromuskovitot tartalmaz, montmorillonitot azonban nem. A görbék kiértékeléséből az adódik, hogy az illit egy része hidrotermális hatásra, alkális közegben alakult hidromuskovittá.

Előbbiekben kívül rehidratációs kísérleteket is végzett. 600 °C-on 1 óráig izzított illit minta 24 óra után részben visszanyeri higroszkópos vizét, 13 nap múlva a hidroxilgyökök egy része is visszaépül a rácsba. 11 hónap után pedig a higroszkópos víz mennyisége meghaladja az eredeti mintáét, az adszorbeált kationok azonban már nem rehidratálódnak.

1. Bombolyi kaolin vizsgálata

A bombolyi kaolinos kőzet riolituffából utóvulkáni hatások eredményeként keletkezett. A földpátokból kilúgozott alkáliák ellenére a savas hidrotermák, amelyek kevés szilíciumoxidot hoztak magukkal, az aránylag nagy alumíniumoxid- és kis szilíciumoxid-tartalmú oldatokból 350 °C alatti hőmérsékleten kaolinit keletkezését tették lehetővé. A megrepedezett és már elkaolinitosodott kőzetet újabb vulkáni működések idején az előbbinél valamivel magasabb hőmérsékletű hidrotermás hatások érték. Ezek sok szilíciumoxidon kívül, amelynek egy része kicsapódott és lehűléskor kvarckristályokként vált ki, kéndioxidot is tartalmaztak, ami a szabad alumíniumoxiddal és a jelenlevő alkáliákkal alunitot képezett. Ebben a második, magasabb hőfokú hidrotermás szakaszban 350 °C felett keletkezett a nakrit és a dickit is, ill. a kaolinit egy része az új körülmények között nakrittá vagy dickitté alakult.

A bombolyi mintákban kaolinit, nakrit és dickit rendszerint együtt található, mennyiségük és egymáshoz viszonyított arányuk ingadozó. Kimutatásuk, ill. megkülönböztetésük elsősorban a differenciális termikus analízissel lehetséges. A nakrit és dickit termikus görbéje a kaolinitéhoz hasonló, csak abban különbözik, hogy endoterm csúcsuk magasabb hőfokon jelentkezik, jeléül annak, hogy rácsszerkezetük a dehidratáció szempontjából a kaoliniténál szilárdabb.

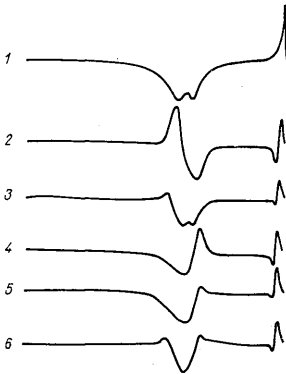
Az alunit termikus görbéjének első endoterm csúcsa — amely a rácsszerkezet szétbontását jelenti víz távozása közben — gyakorlatilag egybeesik a kaolinitgörbe 580 °C körüli csúcsával, így felismerésére csak a 800 °C feletti második endoterm csúcs ad lehetőséget.

A fedésben lévő csúcsok zavaró hatása a Földváriné—Kliburszky által kidolgozott kompenzációs módszerrel volt kiküszöbölhető. Az inert anyag helyébe olyan keveréket tettünk (zettlitzli kaolin + alumíniumoxid), amelynek kaolinittartalma megegyezett a minta kaolinittartalmával. Hasonló módon kompenzáltuk a dickit 700 °C körüli csúcsát Quarry-i (Colorado) dickittel (1. ábra).

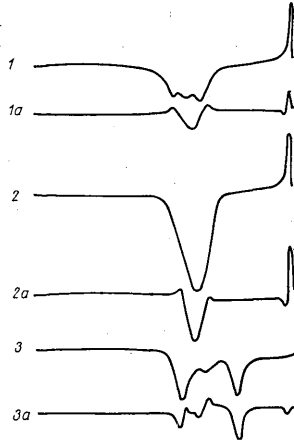
Az 1. ábrán az 1. görbe egy bombolyi kaolinminta DTA-görbéje. A 2. görbe felvételek az inert anyag zettlitzli kaolin és alumíniumoxid 1 : 1 arányú keveréke volt. Mint-hogy így az inert anyag kaolinitartalma nagyobb volt mint a mintáé, a kaolinit endoterm csúcsa az inertben lévő kaolinitfelesleg miatt exotermként jelentkezett. Csökkentve az inert anyagban lévő kaolinit mennyiségét (zettlitzli kaolin : alumíniumoxid = 1 : 3) a 3. görbéhez jutottunk, amelyben az exoterm csúcs is gyakorlatilag eltűnt és csak a nakritra és dickitre jellemző endoterm csúcsok láthatók. Ugyanilyen módszerrel a dickitre jellemző

*1960-ban a Földtani Intézetben megrendezett DTA-ankéton elhangzott előadás. Az azóta elért eredményekről szóló beszámoló sajtó alatt van.

csúcsot is sikerült eltüntetni (4. 5. görbe), ahol az inert anyagkeverék Quarry-i dicket: alumíniumoxid = 1 : 3 volt. Kaolinitet és dickitet egyidejűleg tartalmazó keverékkel, amelyben a kaolinit- és dickittartalom a mintáéval azonos, a 6. görbét nyertük. Ebben az endoterm csúcs a nakritra jellemző. A nakritot több, különböző fűrásból származó bombolyi mintán sikerült egyértelműen kimutatni. (2. ábra).



1. ábra. A Földváriné—Kliburszky féle kompenzációs módszer menete. 1. Bombolyi kaolinitminta, 2. Inert anyag: zettlitz kaolin és alumíniumoxid 1 : 1 arányú keveréke, 3. Inert anyag: zettlitz kaolin: alumíniumoxid = 1 : 3, 4—5. Inert anyag: Quarry-i dicket: alumíniumoxid = 1 : 3, 6. A mintáéval azonos kaolinit és dicket tartalmazó inert anyag. — Fig. 1. Process of the compensation method of Földvári and Kliburszky. 1. Sample of kaolin from Bomboly, 2. Mixture of inert Zettlitz kaolin and of alumina in the ratio of 1 : 1, 3. Inert Zettlitz kaolin: alumina = 1 : 3, 4—5. Inert Quarry dicket: alumina = 1 : 3, 6. Inert matter containing kaolin and dicket in the same ratio as the sample



2. ábra. Nakrit kimutatása különböző bombolyi mintákon. 1. A három kaolínásvány endoterm csúcsával jellemzett görbe, 1a. Kompenzáció után csak a nakritra jellemző csúcs, 2. A három endoterm csúcs nem válik külön, 2a. Kompenzáció után megjelenik a nakritra jellemző csúcs, 3. Alumintartalmú minta görbéje, 3a. Kompenzáció után az alunit két csúcsán kívül csak a nakrit endoterm csúcsa maradt meg. — Fig. 2. Detecting of the nacrite content in different samples from Bomboly. 1. Curve characterized by the endotherm peaks of three kaolin minerals, 1a. Peak which is, after compensation, characteristic only of the nacrite, 2. The three endotherm peaks do not separate, 2a. After compensation, the peak characteristic of the nacrite appears, 3. Curve of a sample containing alunit, 3a. After compensation the endotherm peak of the nacrite remained only, in addition to the two peaks of the alunit

Az 1. görbén a három kaolínásvány endoterm csúcsa világosan látható, amelyek közül a kompenzáció után (1. a) már csak a nakritra jellemző csúcs jelentkezik. A 2. görbén a három endoterm csúcs nem válik külön, ennek ellenére kompenzáció után (2. a) megjelenik a nakritra jellemző csúcs. A 3. görbe alunittartalmú mintáról készült. Kompenzáció után (3. a) az alunit két csúcsán kívül csak a nakrit endoterm csúcsa maradt meg.

A DTA alkalmazásával és a kompenzációs módszer segítségével tehát olyan agyagásványra is tudunk következtetni — a bombolyi kaolinitnak nakritra — amelynek meghatározása egyéb műszeres vizsgálattal lényegesen nehezebb.

2. Füzérradványi illit vizsgálata

Takáts T. és Kiss L. kartársaimmal a füzérradványi illiten végzett vizsgálatainknak egyik célja volt megállapítani, hogy a Korom-hegy kőzete tiszta illit vagy kevert szerkezetű agyagásványt tartalmaz-e. Az illit szerkezeti felépítése hasonló a csil-

lámokéhoz. Kémiai összetétel tekintetében a muszkovitnál kevesebb K-iont, de több vizet tartalmaz.

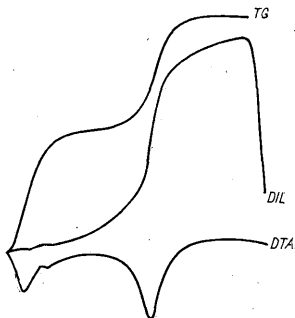
A füzérradványi kőzetben a differenciál termikus elemzés és dilatometrikus vizsgálatok alapján kétféle agyagásvány jelenléte mutatható ki. Ezek egyike az irodalomban jellegzetesen illitként jelölt ásvány (3. ábra).

DTA görbében az 550–600 C° közötti endoterm csúcson kívül az alacsony hőmérsékleti tartományban két endoterm csúcsa is van. Az első közülük 120 C° körül a kristályok felületén és azok repedéseiben levő higroszkópos víz eltávozását jelzi. A második, lényegesen kisebb csúcs 200 C° körül a lecserélhető és a rétegrácsok közötti kationok hidrátburkának leszakadását jelzi. Ezt a feltevést igazolja az, hogy híg ásványi savakkal mosott minták DTA-görbében a kis endoterm csúcs 200 C°-on már nem jelentkezik, minthogy a savas kezeléssel a lecserélhető ionok kioldódtak és az inaktív ionok dehidratálódtak.

A 4. ábrán az iszapolás frakcióinak DTA görbéiből egyidejűleg az is világosan kitűnik, hogy az agyagásvány, az illit, a legfinomabb, 20 μ -nél kisebb szemcséjű frakcióban dúsul fel a legjobban, a csúcsok itt a legkihangsúlyozottabbak.

Az irodalom szerint kevert szerkezetűnek feltételezett, másik típusú mintának DTA görbéje (5. ábra) az alacsony hőmérséklet-tartományban megegyezik az illitével, de itt 750 C° körüli endoterm csúcs mutatja a szerkezeti víz eltávozását, míg a 950 C°-os endoterm csúcs a kristályrács összeomlását, új fázis képződését jelenti.

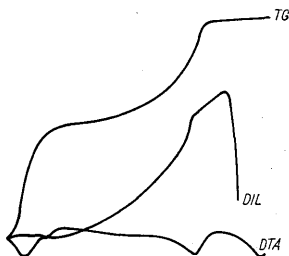
A kétféle típusban a különböző hőfokon végbemenő szerkezeti víz eltávozásának okát, ill. magyarázatát a termogravimetrikus görbék és a dilatogramok adják (3. és 5. ábra). Az illit 500–600 C° között szerkezeti vízének zömét elveszti, TG-görbéje, valamint dilatogramja meredek. A második típusú agyagásvány stabilisabb, a szerkezeti víz hosszabb hőmérsékleti tartományban távozik el, aminek következtében termogravimetrikus görbéje és dilatogramja is elnyúltabb, csak 700 C° felett válnak a görbék meredekké. 800 C° felett a TG-görbén nem látható súlyvesztés, míg a dilatogramon a hidroxilcsoportok leszakadása után a kristályrács tágulása mérséklődik. 850–900 C° körül a kristályrács szétesését hirtelen zsu-gorodás követi.



3. ábra. Füzérradványi illit TG, Dil és DTA-görbéje – Fig. 3. TG, Dil and DTA curves of the illite from Füzerárvány



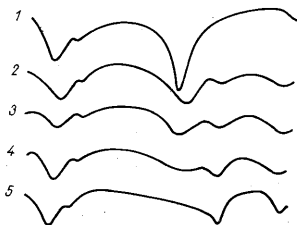
4. ábra. Illit feldúsulása különböző szemcséméretű frakciókban. 1. Eredeti őrit anyag, 2. 60–20 mikronos frakció, 3. 20 mikronnál kisebb frakció DTA-görbéje – Fig. 4. Frequency peaks of the illite in different grain size fractions. 1. Initial ground material, 2. Fraction ranging between 60 to 20 microns, 3. Fraction of the grain sizes below 20 microns. DTA curves



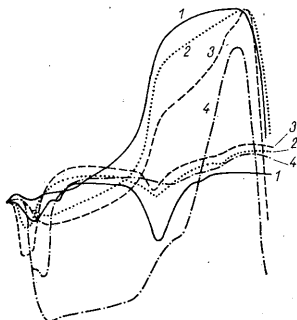
5. ábra. Füzérradványi hidromuskovit TG, Dil és DTA-görbéje – Fig. 5. TG, Dil and DTA curves of the hydromuscovite from Füzerárvány

Feltehető, hogy a hidrotermás bomlás következtében a nagyobb p_{H^+} -jú és alkálidús környezetben először a gyengébben kristályosodott, szerkezeti víz leadása szempontjából kevésbé stabilis illit keletkezett. Később az alkálidús környezetben kristályossága fokozódott, Mg-ionokban gazdagodva, a hidroxilgyökök leadása szempontjából stabilisabb változattá, hidromuszkovittá alakult. Vizsgálataink e kétféle agyagásvány feltételezését támasztják alá.

A megvizsgált füzérradványi minták zöme nem tiszta illit vagy hidromuszkovit, hanem ezeknek különböző arányú keveréke. A természetben előforduló mintákéhoz teljesen hasonló lefutású görbékert kapunk, ha a két alapásvány mesterséges keverékét vizsgáljuk (6. ábra). Nem szükséges tehát kevert szerkezetű ásványt feltételezni, mert a jelenségeket a kétféle ásványtípus mechanikus összekeverésével is magyarázhatjuk.



6. ábra. Füzérradványi illit és hidromuszkovit keverékek DTA-görbéi. 1. Tiszta illit, 2. 75% illit, 3. 50% illit, 4. 25% illit, 5. Tiszta hidromuszkovit - Fig. 6. DTA curves of mixtures of illite and hydromuscovite from Füzérradvány, 1. Pure illite, 2. Mixture with 75% illite, 3. Mixture with 50% illite, 4. Mixture with 25% illite, 5. Pure hydromuscovite

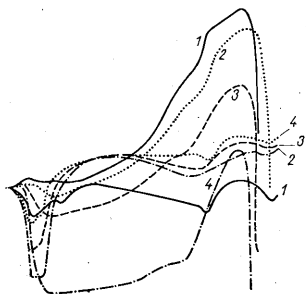


7. ábra. Füzérradványi illit és Na-montmorillonit keverékek DTA-görbéi és dilatogramjai. 1. Illit, 2. 75% illit, 3. 50% illit, 4. 25% illit. - Fig. 7. DTA curves and dilatograms of mixtures of illite and Na-montmorillonite 1. Illite, 2. Mixture with 75% illite, 3. Mixture with 50% illite, 4. Mixture with 25% illite

Annak bizonyítására, hogy a füzérradványi illit nem tartalmaz montmorillonitot az előbbihez hasonló módon kevertük Na-montmorillonittal mindkét típusú agyagásványt. A keverékek DTA-görbéin (7. és 8. ábra) 25%-os Na-montmorillonit-tartalom esetében is nagy endoterm csúcsot kapunk.

A különbség még szembetűnőbb a dilatogramokon, ahol a montmorillonitra jellemző nagymérvű zsugorodás jól észlelhető.

Vizsgálatainkat összefoglalva az alábbi megfigyeléseket tehetjük a füzérradványi kőzetben feltételezett montmorillonit jelenléte ellen. Ahhoz, hogy a DTA-felvételek 700 °C körüli csúcsa montmorillonittól származtatható legyen, legalább

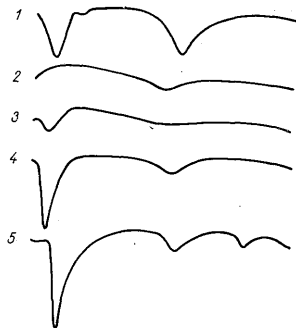


8. ábra. Füzérradványi hidromuszkovit és Na-montmorillonit keverékek DTA-görbéi és dilatogramjai. 1. Hidromuszkovit, 2. 75% hidromuszkovit, 3. 50% hidromuszkovit, 4. 25% hidromuszkovit - Fig. 8. DTA curves and dilatograms of mixtures of hydromuscovite and Na-montmorillonite. 1. Hydromuscovite, 2. Mixture with 75% hydromuscovite, 3. Mixture with 50% hydromuscovite, 4. Mixture with 25% hydromuscovite

40–50% montmorillonitnak kellene jelen lennie, amit a többi vizsgálatok nem mutatnak ki. A mesterséges illit-montmorillonitkeverékek DTA- és dilatometrikus görbéinek tanúsága szerint legalább 25% montmorillonit jelenléte kell ahhoz, hogy a görbékben az alacsony hőmérséklet-tartományban határozott eltolódást lehessen észlelni. Ilyen mennyiségű montmorillonit azonban a röntgenfelvételeken feltétlenül jelentkeznék. A felsoroltakon kívül még számos vizsgálatot végeztünk állításunk igazolására, azonban ezen a helyen csak a DTA segítségével megoldott részleteket vázoltuk röviden.

3. Rehidatációs kísérletek

Az 1 óráig tartó 600 °C-os hevítés után differenciális termikus analízissel készített görbék azt mutatták, hogy az ásványok higroszkópos vizükön kívül szerkezeti vizüket is csaknem teljesen elvesztették. (9. ábra) A 100%-os relatív légnedvességű térbe helyezett, előzetesen kihevített illitminták higroszkópos vizük egy részét már 24 óra után visszanyerték, 13 nap múlva a hidroxilgyökök egy része is visszaépült a rácshoz. A DTA-görbe tanúsága szerint a 11 hónap után vizsgált mintán a felvett higroszkópos víz mennyisége meghaladja az eredeti mintáét, viszont a kettős csúcs elmarad, jeléül annak, hogy az adszorbeált kationok nem rehidratálódtak. A 820 °C-nál fellépő endoterm csúcsból arra következtethetünk, hogy a rácstrétegek közti inaktív kationok már nem töltik be eredeti hivatásukat, tehát feltehető, hogy a szerkezet a montmorillonit-kristályszerkezetéhez vált hasonlóvá.



9. ábra. Rehidatációnak kitett illit DTA-görbéi. 1. Eredeti, örölt illit, 2. 600 °C-ra hevített illit, 3. 24 óra után, 4. 13 nap után, 5. 11 hónap után — Fig. 9. DTA curves of illite subjected to rehydration. 1. Initial ground illite, 2. Illite heated to 600 °C, 3. After 24 hours, 4. After 13 days, 5. After 11 months

Some questions of the differential thermal analysis of Hungarian clays

DR. M. BOROS

During examination of the Hungarian clays, the author used the compensation method of differential thermal analysis developed by M. Földvári and B. Klibur-szky, as well as the thermogravimetric and dilatometric methods. These techniques permitted her to demonstrate that the kaolin from Bomboly contained myelin, in addition to kaolinite and dickite.

The illite from Füzéradvány contains hydromuscovite but no montmorillonite. It evolves from the interpretation of the curves that a part of the illite has turned to hydromuscovite due to hydrothermal effect in alkaline medium.

In addition, the author performed rehydration tests too. After 24 hours, the illite sample which has been heated during 1 hour at 600 °C recovers some of its hygroscopic water, and after 13 days a part of the hydroxyl radicals reoccupies its seat in the lattice. After 11 months, the amount of hygroscopic water will exceed that in the original sample, but the adsorbed cations will no longer be rehydrated.

MÓDSZER AGYAGKÖZETEK FRAKCIONÁLÁSSAL EGYBEKÖTÖTT RÖNTGENVIZSGÁLATÁRA

MÁNDY TAMÁS

Összefoglalás: Az agyagközetek röntgendiffrakciós elemzése során a minőségi azonosítás és mennyiségi meghatározás legnagyobb problémája, hogy a kevert összetételű mintákban az alapvető vonásaikban rokon agyagásványok reflexiói átfedéseket okoznak. Különösen fennáll ez kis felbontóképességű Debye — Scherrer kamrák használata esetén. A jelen módszer azt a tényt használja fel, hogy az egyes agyagásványfélések átlagos szemcsenagysága eltérő. Megfelelő szemcsenagysághatárok közötti frakciókra való bontás után az agyagásványok a kísérőásványoktól jól elválaszthatók, s a legfinomabb frakciókban maguk is minőség szerint szétválnak. Így kis mennyiségben jelenlévő agyagásvány-féléseket is ki lehet mutatni, s a közet összetételének meghatározása sokkal pontosabbá válik. A szemcsefrakciók megoszlása alapján célszerű az eredeti közetre az ásványtani anyagmértéket kiszámítani. Ehhez ellenőrzésként a kémiai elemzés adatait is fel lehet használni.

Mind tágabb területen merül fel az a kívánság, hogy az agyagközetek minél pontosabb ásványos összetételét megismerjük. Csakis így nyerhetünk olyan áttekinthető képet, mely azután a kellő kiindulási alapot nyújtja a technikai használhatóságra vonatkozó speciális vizsgálatokhoz.

Az agyagközetek ásványtani összetételének meghatározására legelterjedtebben a röntgen és DTA-módszert használjuk. A következőkben ismertetésre kerül az a röntgen-analitikai módszer, melyet az Ásványbányászati Iparági Központi Laboratóriumban az agyagközetek elemzésének finomítására kidolgoztunk. A módszer az egyes lépések metodikájában nem új, de a maga összetett módján alkalmas arra, hogy egy-egy kérdéses közet ásványtani felépítését minőségi és mennyiségi szempontból megismerjük.

Mint ismeretes, az agyagközetek rendkívül heterogén összetételűek. Az agyagásványok mellett főként szilikátos maradékásványok és másodlagos ásványok (szulfátok, szulfidok, karbonátok) alkotják. Ezek röntgendiagramjai a felvételen szuperponálódnak és a kiértékelést nagymértékben megnehezítik.

Az agyagásványok fő szerkezeti csoportjainak röntgendiagramjai egymástól jól megkülönböztethetők, ha viszonylag tiszta mintákkal van dolgunk. Az egyes csoportokat felépítő 4-es és 6-os koordinációjú rétegek szerkezetében azonban igen sok a hasonlóság. Ezért a diagramok vonalainak jelentős része — és éppen a legerősebbek — közel azonos helyre esnek. Ez még a főcsoportok diagramjainak összehasonlítására is áll, még fokozottabban a csoportokon belüli finom különbségekre. Utóbbiak rendszeren csak néhány gyenge vonal helyzetében, intenzitásában, élességében vagy elmosódottságában különböztethetők meg egymástól. Ezek észleléséhez a radián átmérőjű (57,4 mm) Debye — Scherrer kamra felbontóképessége rendszerint nem is elég. Ezért első közelítésben mi is megelégedhetünk az agyagásvány csoport megállapításával.

Az analízisnek az említett vonal-összeeséseknél fogva az elsőrendű bázisreflexiókra kell támaszkodniuk. Több agyagásványból álló keveréknél, főleg ha azok alárendeltebb mennyiségben vannak jelen, más mód nincs a megbízható azonosításra.

A bázisreflexió észlelése a montmorillonoid ásványoknál okoz némi gondot. Ennek az általában 12 — 15 Å körüli rácscsúttávolságnak olyan kis szögnyílású kúp felel meg, mely a szabványos kivitelű radián átmérőjű kamráknál a primér sugár 8 — 10 cm átmérőjű kivezető nyílásába esik bele. A reflexiók gyűrű átmérője CuK α sugárzásnál 6 — 7, vassugárzásnál 7 — 9 mm. Saját kamránk kilépő nyílását kis betétgyűrűvel 4 mm-esre szűkítettük, továbbá montmorillonit-gyánús mintákról mindig vassugárzással készítettük felvételt.

Így a gyűrű mindig észlelhető, még esetleges glicerines, vagy glikolos kezelés után is, ami a ráccsítárváltságot tudvalevően 17–18 Å-ra növeli.

A kísérőásványok közül a kvarc szinte minden természetes agyagkőzetben előfordul. Mínt hogy reflektáló képessége kitűnő: vonalai sokkal nagyobb intenzitással jelennek meg, mint azonos mennyiségű agyagásványé. Ez a tulajdonság a minőségi azonosítás szempontjából hátrányos, de a mennyiségi elemzésnél jól fel lehet használni „természetes belső standard”-ként. A többi szokásos kísérőásvány közül a krisztobalitot a bentonitok rendszeren nagyobb mennyiségben tartalmazzák. A földpátok és karbonátásványok az agyagkőzeteknek sokszor szintén jelentékeny összetevői, máskor azonban mennyiségük csekély, csak legerősebb vonaluk jelenik meg halványan, így megbízható kimutatásuk szintén nem könnyű feladat.

A minőségi meghatározásnak egy másik komoly problémája a röntgenanalitika viszonylag kis érzékenysége. Ráadásul az érzékenység az egyes ásványfélésegeknél rendkívül változó. Így a kimutathatóság alsó határa a jó reflektálóképességű kvarcnál a radián átmérőjű Debye – Scherrer kamra használata esetén 1% körül mozog, kaolinitből 5–10% kell a legerősebb vonalak megjelenéséhez, montmorillonitból 10–15%. Keverékekben, ahol részleges egybeesések fordulhatnak elő, a helyzet még rosszabb: illit mellett 15–20% montmorillonit is elkerülheti a figyelmet.

A röntgenfelvétel minőségi analízise mennyiségi meghatározással is kiegészíthető. A diagram vonalainak intenzitása ugyanis az egyes komponensek mennyiségével arányos. A felvételi körülmények változó volta (sugárzás faja, expozíciós idő, a film frissesége, hívása, alapfeketedése stb.) és a keverékekben az intenzitást befolyásoló belső tényezők azonban a mennyiségi meghatározást bizonytalanná teszik. A film denzitométeres kimérése, méginkább regisztráló diffraktométer alkalmazása, exakt intenzitásértékeket szolgáltat, előbbi azonban igen hosszadalmas, utóbbival pedig, bár örvedetes módon egyre több, de még mindig igen kevés intézmény rendelkezik. Ezért az ÁIKL-ban az intenzitásbecslés módszerét megtartottuk és igyekeztünk a szubjektív tévedésektől lehetőleg mentessé tenni.

Ennek érdekében a 3 alapvető agyagásványtípusból egymás között, valamint kvarcból, 10%-onként standard keverékeket készítettünk. A felvételi körülményeket mindegyik sorozatnál azonosnak tartottuk. Az egyes felvételek vonalainak intenzitását becsléssel 1–10-ig terjedő számokkal jelöltük. Az összehasonlító sorozatok segítségével így 5% pontossággal meg tudtuk állapítani valamely agyagásvány és a kvarc, vagy két agyagásvány viszonylagos mennyiségét. Ha több agyagásvány van jelen, azok mennyiségeit legjobb mindig kvarcra vonatkoztatni. Összehasonlítás célra a jellemző, nem szükségeszerűen a legerősebb vonalakat választottuk ki, olyanokat, melyek egymáshoz közel esnek, s intenzitásuk az összetételváltozásra érzékenyen reagál. A részarányokból már nem nehéz a teljes összetételt kiszámítani.

Az ily módon kapott százalékos összetétel még jelentős hibákat tartalmazhat. A legfőbb hibaforrás a minőségi meghatározás bizonytalansága, különösen igen heterogén összetételű kőzeteknél, ahol a komponensek egy része csekély mennyiségben van jelen, s a diagramon csak néhány gyenge vonallal jelentkezik.

Utóbbi hibaforrást nagy részben meg lehet szüntetni és mind a minőségi, mind a mennyiségi elemzés pontosságát növelni, ha frakcionálással kapcsoljuk egybe a röntgenvizsgálatot. Vagyis a mintát jellemző szemcsefrakciókra bontjuk szét, célszerűen olyanokra, melyekből annak szemeloszlására vonatkozó legfontosabb adatokat is megkapjuk. Ezáltal megszabadítjuk az agyagásványokat a nem agyagos kísérőktől, és az agyagásványfrakción belül is el lehet érni bizonyos szétválasztást.

Bentonitos kőzetek ioncsera-kapacitásának vizsgálatát Szántó már régóta szemcsefrakciókra való bontás után végzi. Megalapította ugyanis, hogy még az ásványtanilag homogén bentoniton belül is, a montmorillonit tulajdonságai igen erősen függenek

annak szemcsenagyságától és az egyes frakciókon mért értékekből érdekes összefüggéseket olvasott ki.

Munkamódszerünk a következőképpen alakul: a kőzetmintát kb. 1,5 mm szemcsenagyságig szétmorzsoljuk, 24 óráig desztillált vízben áztatjuk, majd DIN 100-as szítán átszapoljuk. Ezzel a 60 μ -nél nagyobb szemcséket elkülönítjük a kisebbektől. Utóbbi részről 15 s. % sűrűségű zagyot készítünk és laboratóriumi hidrociklonra adjuk fel. A ciklon 20 μ -nél választ, tehát alulfolyása a 20–60 μ közé eső szemcséket, felülfolyása a 20 μ alattiakat tartalmazza.

A ciklon felülfolyását iszapolással bontjuk tovább. A zagyot bepároljuk, 105 C°-on szárítjuk, majd vizes szuszpenziót készítettünk a szilárd maradékból. A cserélhető kationokat nátriummal helyettesítjük. Ezért a szárazanyagra nézve 1%, bentonitos kőzetnél 4% vízmentes Na₂CO₃-t oldunk fel a szuszpenzióban és ismét bepároljuk. Ezután annyi vízzel vesszük fel, hogy 1%-os szuszpenziót nyerjünk. Rázógépen 1 órát diszpergáljuk, majd iszapolóhengerben egyetlen elválasztást végzünk 1 μ szemcsenagyságnál (10 cm, 32 óra). Az üledék feliszapolását megismételjük. Kiülepszik az 1–20 μ -s frakció. Az agyagásványok nagyobb részét, kísérőmentesen, a szuszpenzió tartalmazza. A végső elválasztást 2000/perc fordulatszámú centrifuga végzi. Itt az 1–0,5 μ -os szemcsék ülepednek ki, míg a 0,5 μ -nél kisebbek lebegve maradnak. Végül a szuszpenziókat bepároljuk, 105°-on szárítjuk, így kerülnek vizsgálatra.

Végeredményben 5 frakcióra bontottuk az anyagot: I. 0,5 μ -nél kisebb szemcsék; II. 0,5–1 μ ; a III. 1–20 μ ; a IV. 20–60 μ ; V. 60 μ -nél nagyobb szemcsék.

Újabbán csak 3 frakciót vizsgálunk röntgenanalitikai úton. Kiderült ugyanis, hogy a durvább frakciók, különösen a IV. és V. nagyrészt szét nem ázott agregátumok, melyek jelentős mennyiségű agyagásványt is tartalmazhatnak bezárva. Pl. egyik mintánk V. frakciójának röntgenfelvételén 20% kaolinitet és 5–10% illitet találtunk. A frakciót erős porítás után ismét iszapoltuk és abból további 7,9%, 0,5 μ alatti szemcsenagyságú agyagásványt sikerült kinyerni. Ezért a ciklonozási műveletet elhagyjuk, a nyers minta teljes egészét 60 μ alá törjük, és ezt a szódás előkezelés után mindjárt iszapolásnak vetjük alá. A III. frakció ebben az esetben az összes 1 μ feletti szemcsét magában foglalja.

Az egyes frakciókról röntgenfelvételt készítettünk, meghatározzuk fajlagos felületüket és néhány fontos kémiai komponens mennyiségét is. Ezek: Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, ritkábban SiO₂, CaO, Na₂O, SO₃.

Az egyes frakciókban az ásványok különbözőképpen dúsulnak fel. A frakciókról készült felvételeken csak néhány – 3-nál rendszeren nem több – ásvány vonalai jelennek meg s azok azonosítása sokkal könnyebb. Különösen fontos, hogy a legfinomabb frakciók gyakorlatilag tisztán agyagásványból állnak és azok is szétválnak, minőség szerint. A montmorillonit és halloysit az I., az illit az I. (és II.), a kaolinit a II. (és III.) frakcióban dúsul fel. A kísérőásványok közül a kvarc legelőször a III. frakcióban szokott megjelenni, ugyanígy a földpát is. A kristobalit érdekes módon a 0,5 μ alatti frakcióban is makacs kísérője a montmorillonitnak. Olyan nagyon hasonló diagramot adó ásványok is meghatározhatók egymás mellett, mint a kaolinit-halloysit, muszkovit-illit-pár, mert előbbiek a durvább, utóbbiak a finomabb frakciókban koncentrálnak. Végeredményben jó átfogó képet, kapunk az agyagkőzet ásványairól és azok szemcsenagyság szerinti eloszlásáról.

Az egyes frakciók mennyiségi eloszlásának ismeretében a talált ásványok mennyiségét a teljes kőzetre át tudjuk számítani. Ezzel a pontosság nő, mert a frakció röntgenfelvételének kiértékelésénél elkövetett hiba annál kevésbé befolyásolja a végeredményt, minél kisebb volt az illető frakció mennyisége. Az érzékenység megnövekedése miatt egészen alárendelt mennyiségű ásványokat is ki lehet mutatni, olyanokat, melyeknek vonalai a szétbontatlan kőzet felvételén nem jelentek meg. Azon frakciókról, melyekből

kellő mennyiség áll rendelkezésre, DTA-görbét is veszünk fel. Ezt a röntgenfelvétel eredményével összehasonlítjuk s az adatokat szükség esetén korrigáljuk. A nyert képet a kémiai elemzés adatainak segítségével is ellenőrizhetjük. Az egyes ásványok képletének felhasználásával kiszámítjuk a kémiai komponensek elméleti mennyiségét, és ezt a mérési eredményekkel összevetjük. Teljes egyezés ritka, aminek legfőbb oka, hogy az agyagásványok összetétele helyettesítések miatt a legritkább esetben felel meg pontosan az elméletinek. Ha jelentős eltérés mutatkozik, az rendszerint valamilyen különleges jelenségre hívja fel a figyelmet. Ilyen pl. amorf anyag jelenléte. Ez vagy allofán, akkor a különbség az agyag összes kémiai komponensében mutatkozik, vagy lehet amorf kovásv, amorf Al-hidroxid. Ha az amorf fázis mennyisége nagy, azt a röntgenfelvételen jelentkező amorfgyűrű is elárulja. Legjobb példa erre a kovászüveget tartalmazó kiömlési kőzetek felvételein gyakran észlelt 4 Å körüli elmosódott sáv.

Befejezésül a munkamódszert néhány, a kurrens vizsgálati anyagból származó példa illusztrálja.

1. A minta jele : 434/1 — 15 állag, bentonit, Szerencsi-öböl

Az anyagról nyersen és 3 frakcióra való bontás után készült felvétel. A kémiai komponensek közül az Al_2O_3 -t és Fe_2O_3 -t határoztuk meg. Első megállapítás: a kismennyiségű kaolinitet a nyers mintában a montmorillonit elfedte. A frakciókra való bontás folytán azonban szemcsenagyság szerint elvált a montmorillonittól és a durvább frakciókban feldúsulva azonosítani lehetett.

I. táblázat

Frakció	Frakc. s. % -a	Montm. %	Kaoli- nit %	Kvarc %	Föld- pát %	Al ₂ O ₃ %		Összes vas Fe ₂ O ₃ -ban megadva %
						mért	számi- tott	
nyers	100	60	—	33	7	17,6	17,1	1,92
> 1 μ	45,3	—	20	70	10	8,9		0,50
0,5 — 1 μ	7,9	50	15	35	—	20,1		2,27
< 0,5 μ	46,8	100	—	—	—	25,3		3,24
Frakciókból számított		50,8	10,2	34,6	4,5		17,9	

A táblázat legelső sorában az eredeti mintának a frakciók alapján számított-összetétele található. Figyelembe veendő, hogy a nyersanyag felvételén a kaolinit, bár önmagában nem lehetett azonosítani, erősítette a montmorillonit vonalait és így annak látszólagos mennyisége pontosan egyezik a két ásvány összegével. Frakcióra bontás nélkül a kaolinit elkerülte volna a figyelmet.

Az egyes ásványok képletének felhasználásával kiszámítottuk a kőzetnek Al_2O_3 tartalmát. Ez a nyers anyag röntgenelemzésének adatai alapján számolva 17,1 %, szemben az analitikailag meghatározott 17,6 %-al. Bár az eltérés kicsi, mégis gyanús, mert valószínű, hogy a jelenlevő közel 2 % Fe_2O_3 egy része az agyagásványok rácsába van beépülve, Ezért a számított értéknek nagyobbának kellene lennie a mértnél. A frakcióra bontás útján kapott ásványi összetételből számított Al_2O_3 17,9 %, amely már megengedi egy kevés vas beépülését.

2. 350 sz. minta, pelit, Szerencs, Feketehegy

Példa az öt frakcióra való bontásra. A bontás itt is elárulta a helyes képet az agyagásványokról. A nyers anyag felvételén halloysitot lehetett felismerni. Ez azonban úgy adódott, hogy az illit (10 \AA -s) és a kaolinit egyes vonalai az egyébként kis mennyiségű halloysitára szuperponálódtak. De, hogy nem halloysit az egyedüli agyagásvány, arra a K_2O magas értékei is figyelmeztettek azokban a finomabb frakciókban is, ahol már nem lehetett földpát.

II. táblázat

Frakció	Frakc. s. % -a	Illit %	Kaolinit %	Halloysit %	Kvarc %	Földpát %	Al_2O_3 mért %	K_2O %	
								mért	számitott
nyers	100	—	—	20	45	35	14,25	7,28	5,9
>60 μ	52,0	—	—	—	40	60	14,24	7,85	
20-60 μ	14,2	—	—	—	40	60	13,89	8,72	
I-20 μ	21,6	—	15	—	75	10	8,46	5,82	
0,5-1 μ	4,3	35	35	—	20	10	24,54	5,72	
<0,5 μ	7,9	70	—	30	—	—	25,19	5,15	
Frakciókból számitott		7,0	4,7	2,4	43,6	42,3			7,6

Átszámítás után az értékek az agyagásványok kárára, a földpát javára tolódtak el. Látható, hogy még 2-5 %-nyi agyagásvány egyedi jelenléte is kimutatható. A halloysit a későbbiekben elektromikroszkópos felvételen is felismerhető volt.

Az ellenőrzés a K_2O elemzés segítségével történt. Az egységes nyersanyag földpátjából számitott mennyiség 5,9 %. A frakciók ásványaiból 7,6 % adódik, ami már jól egyezik a mért 7,3%-kal.

Jól látszik az agyagásványok szemcsenagyság szerinti szétválása: az halloysit a I., az illit az I>II., a kaolinit a II>III. frakcióban koncentráliódik. Megállapítható az is, hogy a kvarc átlagos szemcsenagysága finomabb, mint a földpáté.

3. 101/3 sz. minta, bentonit, Istenmezeje

III. táblázat

Frakció	Frakc. s. % -a	Montm. %	Kvarc %	Kriszt. %	Földpát %	Kalcit %	Al_2O_3 %	Össz. vas Fe_2O_3 -ban %	SiO_2 %
nyers	100	65	2	33	—	—	13,24		
>1 μ	51,6	50	5	37	5	3	11,34	1,56	70,5
0,5-1 μ	15,9	70	—	30	—	5	15,95	2,04	80,6
<0,5 μ	32,5	70	—	30	—	—	14,93	2,08	76,4
Frakciókból számitott		59,6	2,6	33,6	2,6	2,4			

A frakcióra bontás itt nem eredményezte újabb agyagásvány kimutatását. Annál érdekesebb, hogy a 0,5 μ alatti frakcióban is kíséri a montmorillonitot krisztobalit. Ezt a kémiai elemzés is igazolja. Ha a montmorillonit Szedleckij-indexét 4-nek tételez-

zük fel (ahol minden tetraédes pozíciót Si tölt be), abban 66,7% SiO_2 -nek és 28,3% Al_2O_3 -nak kellene lennie, ezzel szemben jelzett frakció 76,4% SiO_2 -t, 14,9% Al_2O_3 -t és Fe_2O_3 -t tartalmaz. Utóbbi ebben az esetben nyilvánvalóan a rácsba épül és az Al-t helyettesíti, így összegük, 17,0% vehető. Ez igen nagy mértékben eltér az elméleti összetételtől. De ha 30% krisztobalit jelenlétével számolunk, akkor 76,7% SiO_2 -t és 19,8% Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)-t kell kapnunk. A SiO_2 esetében az egyezés kifogástalan, az Al_2O_3 -nál további helyettesítésekről, esetleg amorf fázisról lehet szó.

Method of X-ray examination and fractionation of clay rocks

T. M Á N D Y

During the examination of the X-ray diffraction patterns of clay rocks the greatest problem of the qualitative identification and quantitative determination arises in view of the superposition of the X-ray reflections of the individual mineral components. This holds true especially of the clay minerals for which the d_{hkl} values of the most intensive lines are equal as they all have a similar laminar lattice structure. Therefore, the clay minerals present in only minor amounts cannot be detected in the majority of cases. This difficulty is found to be even more pronounced in the X-ray diffraction patterns performed in Debye-Scherrer cells of reduced resolving power which are most frequently used for routine analyses of rocks.

The present method is based upon the fact that the grain sizes of the individual varieties of clay minerals are different, and this difference exists even if various clay minerals are together present in a rock. The author, after peptization, separated the fresh rock into suitably chosen grain size fractions, and examined each particular fraction separately. The grain size ranges are as follows:

- I. 0—0,5 micron
- II. 0,5—1 micron
- III. 1—20 microns
- IV. 20—60 microns
- V. over 60 microns

The separation was accomplished by means of laboratory hydrocyclone, elutriation and centrifuging.

The analyses show that montmorillonite and halloysite have their frequency peaks in fractions I—II, and kaolinite in fractions II—III. Among the most frequent associated minerals the quartz, the feldspars and the carbonates occur above all in fractions III—V, the cristobalite in fractions I—III. Accordingly, the components, present only in amounts inferior to the sensibility of the instruments, can easily be found in the fractions because in them also the number of the components is substantially smaller.

After the determination of the composition of the individual fractions the mineralogical balance of components for the original substance must be completed. This may be checked and also rectified if necessary by means of the balance data computed from the results of the chemical analyses for each characteristic component. In this way well reproduceable results and sufficient precision (error lower than $\pm 5\%$) may be obtained even in the case if the interpretation of the individual analyses performed in the framework of routine examinations is accomplished only by means of visual estimations on the basis of the checking pattern charts and the relative intensities.

The author illustrates the above method by some practical examples.

Метод рентгеновского изучения глинистых пород с разделением их на фракции

Т. МАНДИ

При рентгено-диффрактометрическом изучении глинистых пород наиболее значительная проблема количественного определения и качественного отождествления возникает в связи с наложением рентгеновских отражений отдельных составляющих минералов. Это является особенно опасным среди глинистых минералов, так как величины d_{hkl} наиболее интенсивных линий совпадают, ввиду факта, что все глинистые минералы имеют аналогичную структуру со слоистой решеткой. Поэтому в большинстве случаев не представляется возможным выявлять наличие глинистых минералов, присутствующих в подчиненном количестве. Это затруднение обнаруживается в повышенной мере при съемках, выполняемых в камерах Debye—Scherrer с малой разрешающей способностью, чаще всего используемых для массовых анализов горных пород.

Данный метод основывается на факте, что наиболее частая крупность зерен отдельных разновидностей глинистых минералов является различной, причем это различие обнаруживается даже в случае, если в какой-либо породе разные глинистые минералы присутствуют вместе. После пептизации порода была разделена автором на соответственно выбранные гранулометрические фракции и отдельные фракции были изучены им отдельно. Пределы гранулометрических фракций следующие:

- I. 0—0,5 микрона
- II. 0,5—1 микрон
- III. 1—20 микронов
- IV. 20—60 микронов
- V. свыше 60 микронов

Разделение фракций производилось при помощи лабораторного гидроциклона, отмучиванием и центрифугированием.

Судя по данным анализам, монтмориллонит и галлуазит обогащаются во фракции I., иллит — в фракциях I—II., каолинит — в фракциях II—III. Из числа наиболее частых сопровождающих минералов кварц, полевые шпаты и карбонаты встречаются прежде всего во фракциях III—V., кристобалит — во фракциях I—III. Таким образом во фракциях легко поддаются определению и такие компоненты, которые в породе присутствуют лишь в количествах ниже предела чувствительности приборов, так как во фракциях и количество компонентов значительно меньше.

После установления состава отдельных фракций следует рассчитать минералогический баланс относительно первоначального материала. Это можно контролировать и при необходимости уточнять при помощи сравнительной таблицы вещественного состава относительно отдельных характерных компонентов, составленной по результатам химических анализов. Таким образом хорошо воспроизводимых результатов и удвлетворительной точности (погрешность ниже $\pm 5\%$) можно добиться даже в том случае, если при произведении массовых, серийных анализов отдельные съемки были интерпретированы только путем визуальной оценки на основании сравнения серий съемок и относительных интенсивностей.

Рассматриваемый способ иллюстрируется автором на нескольких практических примерах.

SÓSAVVAL KEZELT AGYAGÁSVÁNYOK SZERKEZET-ÁLLANDÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

NEMESNÉ VARGA SAROLTA – SZÉKELY ÁGNES

Összefoglalás: Sósavas kezeléskor az agyagásványok különféleképpen viselkednek. Az illit és a kaolinit sósavval szemben ellenállóak és oldáskor szerkezeti változást nem szenvednek. Bentonittal végzett kísérletek során az a tapasztalat, hogy a sósav koncentrációja és a kezelés időtartama erősen befolyásolják az agyagásvány szerkezetének állandóságát. Normálnál valamivel töményebb sósavval melegítve a montmorillonit szerkezete elbomlik és jellemző tulajdonságait többé nem mutatja, mint azt a kémiai elemzések, a DTA és röntgen-felvételek bizonyítják.

Gyakran előadódik, hogy mészkő, vagy dolomit agyagásvány-tartalmát kell meghatározni. Ilyen esetben célszerűbb a savban oldhatatlan maradékot megvizsgálni, mert ebben az egyébként csekély agyagásvány-tartalom feldúsul. Felmerült az az aggály, hogy az alkalmazott savas kezelés az agyagásvány szerkezetét részben vagy egészben megtámadja. Ez a gondolat vezetett bennünket arra, hogy néhány ilyen irányú kísérletet végezzünk. K o b l e n c z Vera ezt a gondolatot már korábban felvetette.

G r i m [4] szerint az agyagásványok savban való oldódására vonatkozó kísérletek alapvetően fontosak, mert olyan tulajdonságokat tárnak fel, melyek más módszerekkel nem szembeszökőek. Könyvében azonban a kérdésre nézve részletesebb felvilágosítást nem ad.

P a s k és D a v i e s [9] kaolinit oldásával kísérleteztek és azt találták, hogy a kénsav, mely az agyagásványokat a sósavnál jóval hatékonyabban támadja meg, 20 %-os koncentrációban és $\frac{1}{2}$ óráig forralva, a kaolinit teljes alumínium-mennyiségének csak 3 %-át oldotta ki, az illitből pedig 11 %-ot. Nyomás alatt az oldékonyság megváltozik, az egyébként oldhatatlan kaolinit és illit elveszti Al-tartalmának legnagyobb részét. Fenti szerzők szerint az említett kezeléssel a kaolinit Al-tartalmának 70 %-át, az illit pedig 87 %-át veszti el.

T h i e b a u t [11] 50 %-os sósavval kísérletezett, kísérleti hőmérséklet 80-85 °C, idő 2 óra. A kaolinit oldódása 10 %-os.

W o l f [12] 10 g zettlitz kaolinitet főzött 2 óra hosszat 100 ml 0,02 n sósavval és 3,1 mg Al_2O_3 -ot oldott ki. Azonos kísérleti feltételek mellett 0,5 n sósavval 53,5 mg-ot és 5 n sósavval 124,4 mg Al_2O_3 -ot oldott ki.

G r a n q u i s t és G a r d n e r S u m n e r [3] texasi bentonitot kezeltek 10 %-os sósavval különböző ideig. A röntgen- és analitikai vizsgálatok eredményeit hasonlították össze. A két eredmény nem fedte egymást, mert olyan — valószínűleg amorf járulékos — elegyrész volt a mintában, mely savban oldódik. Az elemzés mindkét anyag koncentrációjának változását mutatta, míg a röntgen csak az egyikét. A kísérlet szerint a montmorillonit gyorsabban oldódik, mint a járulékos oldható anyag. A két anyagot nem tudták egymástól elválasztani.

O s t h a u s [7] montmorillonitot és nontronitot elemzett sósavas kezelés előtt és után. Az anyagot 10 %-os sósavban oldotta különböző ideig és meghatározta a savban oldható Fe és Al mennyiségét. Vizsgálataiból kiténik, hogy ezen elemek oldódása különböző az oktaéderes és a tetraéderes rétegben.

Mackenzie [6] szerint a csúcsok nagysága az ásvány szerkezetének függvénye, de az előzetes kezelés is befolyásolja. Mindkettőből a kicserélhető kationokra és a nedvesre következtethetünk, mellyel a minta egyensúlyban volt.

Rios és Gonzalez [5] két, Spanyol-Marokkóból származó bentonitot kezel sósavval és kénsavval. Az eredmény azt mutatta, hogy a sav bizonyos fokig elroncsolja az ásvány kristályrácsát. Amikor a kristályszerkezet elroncsolódott, a Si, mely előzőleg Al, Mg és Fe-hez volt kötve, felszabadul és könnyen oldódik 5 %-os forró Na_2CO_3 -ban. Ebből arra következtettek, hogy a szabad Si nem kristályos, hanem amorf. Azt is megállapították, hogy 5–20 %-os sósavval vagy kénsavval kezelt bentonitok szabad SiO_2 tartalma nő a használt sav koncentrációjától függően.

Satyabrata Ray, Gault és Dodd [10] különböző mesterséges keverékeket készítettek kvarcból, kalcitból, dolomitból és hektoritból, utánozva a tisztátalan kalcitos-dolomitos mészkövet. Ezeket kezelték sósavval, ecetsavval, hangyasavval és kationcserélő gyantával. Azért választottak hektoritot, mert ez gyorsabban reagál savval, mint a többi agyagásvány. Röntgenvizsgálattal határozták meg a hektorit mennyiségét a savas oldási maradékból. Csak félmennyiségi becslést végeztek. Az egyik mesterséges keveréket 3 mólos sósavval kezelték, 80–85 °C-ra melegítették 1 ½ óra hosszat. A hektorit röntgenvonalaikat nem észlelték, mert az ásványt a sav elroncsolta. Másik kísérletben 2 mólos sósavval állt a minta 4 órán át szobahőmérsékleten; a hektorit ez esetben is elroncsolódt. Szerzők szerint a savérzékeny agyagásványok mellől a mészkő vagy dolomit kivonása csak szobahőmérsékleten lehetséges.

Mіндеzen irodalmi adatokat egybevetve a mi — elsősorban gyakorlati irányú — elgondolásunkkal azt kívántuk megvizsgálni, hogy milyen tényezők mozdítják elő az agyagásvány elbomlását a sósavas kezelésnél.

E célból a 3 agyagásvány-főcsoport egy-egy jellemző képviselőjét vizsgáltuk meg: 1. istenmezejei és komlóskai bentonitot, 2. füzérradványi illitet, 3. zettlitzkaolinitet.

A következő tényezők hatását vizsgáltuk: 1. a sav koncentrációjának, 2. a savhatás időtartamának, 3. a sav hőmérsékletének hatását. A kísérletek során az eredeti anyagokból, valamint az oldási maradékokból DTA felvételek, kémiai elemzések és röntgenfelvételek készültek.

A minták kezelését igyekeztünk olyan körülmények között elvégezni, amilyen az ilyenfajta dúsításnál szokásos.

Az anyagot elporítva 0,1 mm-es szitán szitáltuk mindaddig, míg az egész mennyiség ezt a finomságot elérte. 2–2 g-t mértünk be és 40 ml sósavval való kezelés után vízzel 4–5-ször dekantálva, az utolsó dekantálás után infravörös lámpa alatt szárítottuk az anyagot mindaddig, míg az üledék a fölötte levő víztől megszabadulva, csak kissé volt nedves. Ezután 80–90 °C-ra beállított szárítószekrény tetején a mintákat óvatosan kiszárítottuk.

A vizsgálatok eredményei a következők: Az illit- és kaolinminták minden koncentrációjú sósavnak ellenálltak és még visszacsepegő hűtővel ellátott lombikban koncentrált sósavas főzés hatására sem mutatott sem a DTA, sem a röntgenfelvétel lényeges változást. Ezek az agyagásványok tehát ellenállnak a savas kezelésnek.

A bentonit-minták savoldhatóságát az irodalmi adatok útmutatása alapján tüzetesebben vizsgáltuk, mivel úgy látszott, hogy itt áll fenn leginkább a kioldás, illetve szerkezet-roncsolás veszélye. Egyelőre két előfordulás mintáival foglalkoztunk. Mindkettőben Ca típusú montmorillonit van. Mindkét mintából készítettünk kémiai elemzést, DTA- és röntgenfelvételeket.

A kémiai elemzések eredményeit az I. táblázat mutatja.

Istenmezejei bentonit elemzési eredményei:

I. táblázat

	eredeti anyag %	n HCl-el kezelt 16 órán át vízf. %	2n HCl-el kezelt 16 óráu át vízf. %
SiO ₂	58,70	68,00	89,22
TiO ₂	0,11	0,11	0,11
Al ₂ O ₃	14,76	10,75	7,33
Fe ₂ O ₃	1,87	1,20	0,11
FeO	0,23	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00
MgO	3,57	2,20	0,19
CaO	1,89	0,40	0,30
Na ₂ O	0,11	0,12	0,17
K ₂ O	0,23	0,22	0,22
-H ₂ O	12,99	11,82	3,46
+H ₂ O	6,13	5,93	4,23
P ₂ O ₅	0,03	nyom	nyom
CO ₂	0,00	0,00	0,00
	100,62	100,75	100,34

Komlóskai bentonit elemzési eredményei:

	eredeti anyag %	n HCl-el kezelt 16 órán át vízf. %	2n HCl-el kezelt 16 órán át vízf. %
SiO ₂	57,88	80,48	82,48
TiO ₂	0,12	0,13	0,11
Al ₂ O ₃	17,85	6,99	7,01
Fe ₂ O ₃	1,14	0,36	0,27
FeO	0,15	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00
MgO	2,67	1,08	0,62
CaO	1,37	0,19	0,14
Na ₂ O	0,18	0,26	0,16
K ₂ O	0,85	1,18	0,66
-H ₂ O	11,79	5,50	5,10
+H ₂ O	5,78	4,08	3,37
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,96	0,00	0,00
	100,74	100,25	99,92

Az elemzési eredmények szerint már a n HCl-el kezelt minták is mutatnak változást. Ez a változás a kovasav feldúsulásában, egyéb alkatrészek csökkenésében mutatkozik. Ez a komlóskai előfordulásnál feltűnőbb. A 2 n HCl-val kezelteknél pedig az elemzés a kovasav erős feldúsulását és egyéb alkatrészek kiesését mutatja.

A DTA-felvételekhez 0,1 g anyagot mértünk be. Az istenmezejei bentonittal több kísérletet végeztünk (1, ábra), a komlóskai anyagnál már felhasználtuk az előző tapasztalatokat és leszűkítettük a kísérletek számát.

1. sz. görbe az eredeti anyagot mutatja. Jól látható az első endoterm csúcs, rajta a Ca-taraj, valamint a 700 C°-os és 900 C°-os endoterm csúcs.

2. sz. görbe. Az anyag n/10 HCl-el állt egy hétig szobahőmérsékleten. A kicserélhető helyzetben levő Ca eltűnt, a vízvesztést jelző csúcs 100-300 C° között megváltozott alakját. 100 C°-nál a csúcs letompult, az endoterm csúcs felfelé menő szára meredekebben halad, mint az eredeti bentonitnál. A 700 C° és 900 C°-nál levő, a szerkezeti OH elvesztését jelző endoterm csúcsok változatlanok.

3. sz. görbe. $n/10$ HCl-el állt az anyag 16 óra hosszat vízfürdőn. Minden csúcs az előzőhöz hasonlóan viselkedik.

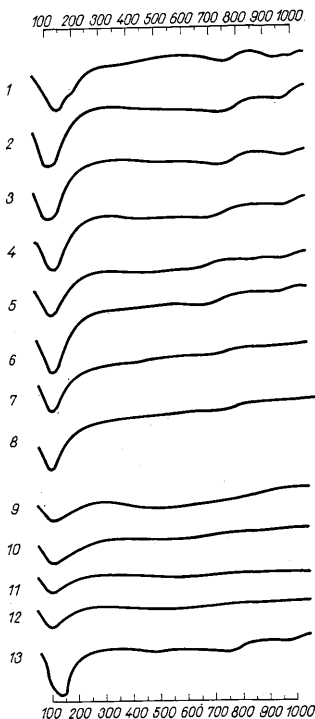
4. sz. görbe. n HCl-el 1 hétig szobahőmérsékleten kezelve az anyagot, a Ca-csúcs itt is eltűnik, a 700 C° -os endoterm csúcs kisebb, a 900 C° -os endoterm csúcs még észlelhető.

5. sz. görbe. n HCl-el 16 órán át vízfürdőn melegítve az anyagot, a 700 C° -nál levő endoterm csúcs alig jelentkezik és a 900 C° -nál levő csúcs alig látszik.

6. sz. görbe. $1,1$ n HCl-el állt az anyag 16 órán át vízfürdőn. Az adszorpciós csúcs keskenyebb lett, mint az eredeti anyagnál volt, a 700 C° -nál jelentkező endoterm csúcs ellaposodó és alacsonyabb hőfoknál jelentkezik, mint az előző felvételeknél.

7. sz. görbe. $1,14$ n HCl-el állt az anyag 16 órán át vízfürdőn. Az első adszorpciós csúcs változatlan az előzőhöz viszonyítva, viszont a 700 C° -nál és 900 C° -nál levő endoterm csúcsok nem jelentkeztek a felvételen.

8. sz. görbe. $1,2$ n HCl-el állt az anyag 16 órán át vízfürdőn. A DTA-görbe az előzőhöz képest változást nem mutatott.



A 6, 7 és 8 sz. görbéken feltüntetett DTA-felvételeket azért készítettük, mert igyekeztünk megközelíteni azt a koncentrációt, amelynél a DTA-görbe már teljes bizonyossággal megváltozik. A kísérletek alapján ez n és $2n$ HCl között valószínű.

9. sz. görbe. $2n$ HCl-el 16 órán át melegítve az anyagot az első endoterm csúcs alakja teljesen megváltozott, szabályos lefutású, lényegében 200 C° -nál befejeződő, montmorillonitra egyáltalán nem jellemző görbét mutat. A 700 C° -nál és a 900 C° -nál levő csúcsok eltűntek.

A 10, 11 és 12 sz. görbék $3n$, $4n$ és $5n$ HCl-el kezelt bentonitot mutatnak be. Az eredmény ugyanaz, mint a $2n$ HCl-es kezelésnél.

13. sz. görbe. 10% HCl-el állt az anyag 1 napig szobahőmérsékleten. Ezt a koncentrációt azért választottuk, mert a karbonátok kioldása sok esetben ilyen tö-

1. ábra. Az istenmezejei bentonit DTA-görbéi. 1. Eredeti, 2. $n/10$ HCl-el 1 hét szobahőmérsékleten, 3. $n/10$ HCl-el 16 óra vízfürdőn, 4. n HCl-el 1 hét szobahőmérsékleten, 5. n HCl-el 16 óra vízfürdőn, 6. $1,1n$ HCl-el 16 óra vízfürdőn, 7. $1,14n$ HCl-el 16 óra vízfürdőn, 8. $1,2n$ HCl-el, 9. $2n$ HCl-el, 10. $3n$ HCl-el, 11. $4n$ HCl-el és 12. $5n$ HCl-el 16 óra vízfürdőn, 13. 10% -os HCl-el 1 nap szobahőmérsékleten. Fig. 1. DTA-curves of the bentonite from Istenmezeje 1. Original substance, 2. Sample treated by $n/10$ HCl for a week at room temperature, 3. Sample treated by $n/10$ HCl for 16 hours in water bath, 4. Sample treated by n HCl for a week at room temperature, 5. Sample treated by n HCl for 16 hours, 7. Sample treated by $1,14n$ HCl for 16 hours in water bath, 8. Sample treated by $1,2n$ HCl, 9. Sample treated by $2n$ HCl, 10. Sample treated by $3n$ HCl, 11. Sample treated by $4n$ HCl, 12. Sample treated by $5n$ HCl for 16 hours in water bath, 13. Sample treated by 10% HCl for a day at room temperature.

ménységű sósavval történik. A görbe szerint az első csúcs alakja megváltozik, azonban a 700 C°-os és 900 C°-os endoterm csúcsok jól kiértékelhetőek.

A komlóskai bentonitnál azt vizsgáltuk, hogy változik-e a DTA-görbe alakja, ha ugyanazon koncentrációjú sósavval különböző ideig kezeljük az anyagot (2. ábra).

Az 1. sz. görbe az eredeti anyagot mutatja. Mint az istenmezejei bentonitnál, itt is jól látható az első endoterm csúcs a Catarajjal, valamint a 700 C°-os és 900 C°-os endoterm csúcsok.

2. sz. görbe. n HCl-el 1/2 óra hosszat forraltuk az anyagot. Az első endoterm csúcs módosult, ellaposodott és 100–120 C°-nál sarkos endoterm csúcsot adott. A 700 C°-os és 900 C°-os endoterm csúcsok változatlanok maradtak.

3. sz. görbe. n HCl-el 2 óra hosszat vízfürdőn melegítettük az anyagot. Az eredmény ugyanaz, mint az előző kísérletnél.

4. sz. görbe. n HCl-el 16 órán át vízfürdőn melegítve az anyagot, az első endoterm csúcs kihegyesedő. A 700 C°-nál és 900 C°-nál levő csúcs alig észlelhető, különösen a 700 C°-nál levő csúcs ellaposodása feltűnő.

5. sz. görbe. 2 n HCl-el 1 órán át vízfürdőn melegítve az anyagot, kétsarkos első endoterm csúcsot kaptunk, mint előző esetekben. A 700 C°-nál levő endoterm csúcs nagysága csökkent az eredetihez képest.

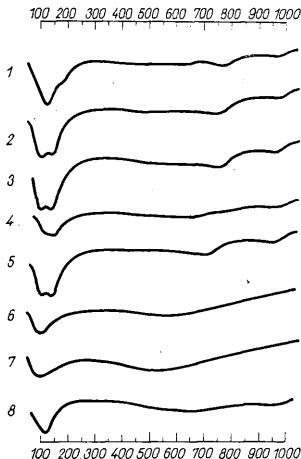
6. sz. görbe. 2 n HCl-el 16 órán át vízfürdőn melegítve az anyagot, az első endoterm csúcs alakja szabályos lefutású, 200 C°-nál lényegileg befejeződő és nem a montmorillonitokra jellemző alakú. Más kiértékelhető csúcs nem jelentkezett.

7. sz. görbe. 10 %-os HCl-el 16 órán át vízfürdőn melegítve az anyagot, a montmorillonit jellegzetes csúcsai eltűntek.

8. sz. görbe. 10 %-os HCl-el 1 napig szobahőmérsékleten állt az anyag. Egy kihegyesedő első endoterm csúcson kívül más csúcs a DTA-görbén nem jelentkezett.

A két bentonit előfordulás mintái nem viselkedtek egyformán. Az istenmezejei valamivel jobban ellenáll a sav hatásának, illetve a 900 C°-os csúcs kifejezőbb. Ez talán összefüggésben van a nagyobb Mg-tartalommal, amint ezt P a g e [8] említi. B a r s h a d [1] által közölt DTA-görbék is azt mutatják, hogy a magas hőmérsékleten kialakuló endoterm csúcsokat már kis szerkezeti változás is befolyásolja, F o s t e r [2] szerint pedig az endoterm csúcs az ásvány természetétől függ és arányos az oktaéderes helyettesítéssel. A kémiai elemzés szerint a bomlás már akkor megkezdődik, amikor a DTA-görbe nem mutat még semmi változást. Különösen érvényes ez a komlóskai minta eredményeire.

A röntgenfelvételek — melyeket N a g y István Zoltánné és T a k á c s Tibor végeztek — alátámasztják a kémiai elemzés és a DTA-felvételek eredményeit.



2. ábra. A komlóskai bentonit DTA-görbéi: 1. Eredeti anyag, 2. nHCl-el 1/2 óra forralva, 3. nHCl-el 2 óra vízfürdőn, 4. nHCl-el 16 óra vízfürdőn, 5. 2n HCl-el 1 óra vízfürdőn, 6. 2n HCl-el 16 óra vízfürdőn, 7. 10 %-os HCl-el 1 nap szobahőmérsékleten. — Fig. 2. DTA curves of the bentonite from Komlóskai: 1. Original substance, 2. Boiling in nHCl for 1/2 hour, 3. nHCl for 2 hours in water bath, 4. nHCl for 16 hours in water bath, 5. 2n HCl for 1 hour in water bath, 6. 2n HCl for 16 hours in water bath, 7. 10% HCl for 16 hours in water bath, 8. 10% HCl for a day at room temperature

Mindkét anyag röntgenfelvételein az eredeti mintán a montmorillonit vonalajól kimérhetőek voltak és megfeleltek az irodalmi adatoknak. A kezelt anyagoknál igen jól észrevehető a vonalak intenzitásának csökkenése, illetve részben és egészben való eltűnése, ami a montmorillonit elbomlását igazolja.

Az istenmezejei bentonit röntgenfelvételeit Nagy István Zoltánné készítette. Az eredeti anyagban a montmorillonit legerősebb vonalai jelentkeztek, mellette krisztobalitra jellemző vonalak is. A n HCl-el kezelt minta montmorillonit vonalai gyengülnek, de egyidejűleg a krisztobalit vonalai is. Az 1,2 nHCl-el kezelt minta montmorillonit vonalainak erőssége kb. azonos az előzővel, a krisztobalit vonalaké hasonlóképpen. A 2 n HCl-el kezelt minta felvétele a montmorillonit egy erős és két gyenge vonalát mutatja, viszont a krisztobalit vonalak erőssége nem nőtt az eredeti mintához viszonyítva.

A komlóskai bentonit röntgenfelvételeit Dr. Takács Tibor készítette. Az eredeti anyag montmorillonit és kvarc vonalait mutatja. n HCl-el 1/2 óra forralás után az anyag változatlan maradt. n HCl-el 16 órán át vízfürdön melegített anyag röntgenvonalai csak kvarcot és krisztobalitot mutatnak. 2 n HCl-el 1 órán át vízfürdön melegített minta montmorillonitra jellemző vonalai gyengék és mellettük kvarc vonalait láthatók. 2 n HCl-el 16 órán át vízfürdön melegített bentonit a röntgenfelvétel szerint csak kvarcból áll. Ugyancsak kizárólag kvarcvonalakat mutat az a röntgenfelvétel, mely 10 % HCl-el 16 órán át vízfürdön melegített bentonitról készült.

Mindezen eredményeket egybevetve, vizsgálataink eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

Sósavas kezelésnél a koncentráció, hőmérséklet és idő egyaránt befolyásolja a montmorillonitok bomlását, ha nem is azonos mértékben. Már a kétféle bentonitnál is meglehetősen különbséget látunk. A komlóskai előfordulású a kevésbé ellenálló.

Eddigi munkánk gyakorlati haszna talán az lesz, hogy felhívjuk a figyelmet az irodalmi adatok és a saját vizsgálataink alapján is arra, hogy óvakodjunk a karbonátok kioldásánál a túlsavazástól és a hőhatástól, mert ezek a tényezők a montmorillonitban szerkezetbomlást idézhetnek elő.

IRODALOM — REFERENCES

1. Barshad, I.: The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica. Type of crystal lattice. Amer. Min. 35, 225-38, 1950. — 2. Foster, M. D.: Swelling of montmorillonites. Amer. Min. 38, 994-1006, 1953. — 3. Granquist, W. T. and Gardner Sumner, G.: Acid Dissolution of a Texas Bentonite. Clays and Clay Min. Proc. 6-th Nat. Conf. 292-308, 1959. — 4. Grim, R. E.: Clay Mineralogy, 295-303, 1953. — 5. Gutierrez Rios, E. and Dios Lopez Gonzalez, J. de: Action of strong acids in the silicates of the isomorphous montmorillonite-beidellite series. Anales edafol. y fisiol. vegetal, Madrid, 11, 225-54, 1952. — 6. Mackenzie, R. C.: The diff. thermal investigation of clays. 140-64, 1957. — 7. Osthaus, B. B.: Chemical determination of tetrahedral ions in nontronite and montmorillonite. Clays and Clay Min. Proc. 2-nd Nat. Conf. Research Council Publ. No. 327, 404-16, 1953. — 8. Page, J. B.: DTA of montmorillonites. Soil Sci. 56, 273-83, 1945. — 9. Pask, J. A. and Davies B.: Thermal Analysis of Clays and Acid Extraction of Alumina from Clays. U. S. Bur. Mines Tech. Paper 664, 56-78, 1945. — 10. Satyabrata Ray - Gault, H. R. and Dodd Ch. G.: The separation of clay minerals from carbonate rocks. Amer. Min. 42, 9-10, 1957. — 11. Thiebaut, J. L.: Sediments argilo-calcaires du bassin de Paris. Nancy, 1925. — 12. Wolf, L.: Zur Chemie des Kaolins. Ber. Deutsch. keram. Ges. 14, 393-403, 1933.

Study of the constancy of the structure of clay minerals treated by hydrochloric acid

S. NEMES-VARGA-Á. SZÉKELY

By examination of limestones and dolomites containing clay minerals it is preferable to prepare a residue insoluble in acids because of the enrichment of the otherwise scarce clay mineral content. The objection has been raised that the structure of the clay minerals is attacked when treated with hydrochloric acid. The authors have examined the resistance against hydrochloric acid, of a representative of each of the three major groups of clay minerals. They analysed (1) bentonite from Istennezeje and Komlóskai, (2) illite from Füzerradvány, and (3) kaolinite from Zettlitz.

The effect of the following factors have been examined: concentration of the acid, duration of activity, and temperature.

The samples of illite and kaolinite resisted every concentration of the acid; neither the differential thermal analysis, nor the X-ray analysis could detect any considerable change. By reason of the evidence of literature and their own experiences the authors state that the samples of bentonite were the most endangered by the destruction of their structure. DTA, X-ray and chemical analyses were accomplished for the original samples and those treated by hydrochloric acid, from both localities. The results of the analyses suggest that the silica content is enriched already in the samples treated by n hydrochloric acid, while the content of the other components shows a decrease. This process was more conspicuous in the case of the sample from Komlóska. In tables 1. and 2., column 1 shows the analyses of the original bentonite sample, column 2 shows those of the sample subjected for 16 hours to water bath, and column 3 indicates the analyses of the bentonites that have been kept for 16 hours in a $2n$ HCl bath.

In the case of the treatment by hydrochloric acid the concentration and the temperature of the acid and the time factor equally influence the constancy of the structure of the montmorillonite as it is shown by the chemical analyses and the DTA-diagrams and is proved by the X-ray patterns, too.

A ZEOLITOK TERMÍKUS BOMLÁSÁNAK VIZSGÁLATA DTA MÓDSZERREL

PÉCSINÉ DR. DONÁTH ÉVA

Összefoglalás: A zeolitok többrányú vizsgálata során eddig elkészült 19 különböző zeolitnak és a régebben isdesorolt analcimnak DTA módszerrel való elemzése, az – igen kis számú – irodalmi adatokkal való összehasonlítása, néhány esetben a hőbomlást szenvedett anyag röntgenvizsgálata, az egyes endo- ill. exoterm csúccsal jelentkező bomlásfolyamatok értelmezése.

A vizsgálatok során a következő eredmények adódtak:

1. A zeolitok jellegzetes DTA-görbét adnak, s ezért a DTA alkalmasnak bizonyult zeolit ásványok meghatározására.

2. A zeolitok nagy része 500 °C-ig – kis hányadban (pl. chabasit) 600 °C-ig – összes vízmennyiségüket leadják.

3. A hevítés után röntgennel megvizsgált zeolitok azt mutatták, hogy aránylag alacsony hőmérsékleten – 500–600 °C között – számolhatunk a rács zetésésével. A súlyvesztései vizsgálatok alapján az eddig még nem vizsgált zeolitokra ez a megállapítás kiterjeszhetőnek látszik.

4. A zeolitok 500–600 °C-on történő rácsszétése endoterm folyamat.

5. A zeolitok közül több, magas hőmérsékleten más, jól ismert ásvánnyá alakul. Eddig végzett röntgenvizsgálatok alapján kitűnik, hogy a nátrólit – nefelinné (P e n g [12]), a mezólit plagioklásszá (P e n g [12]), a chabasit és thomsonit anortitá, ill. bytownitá alakul.

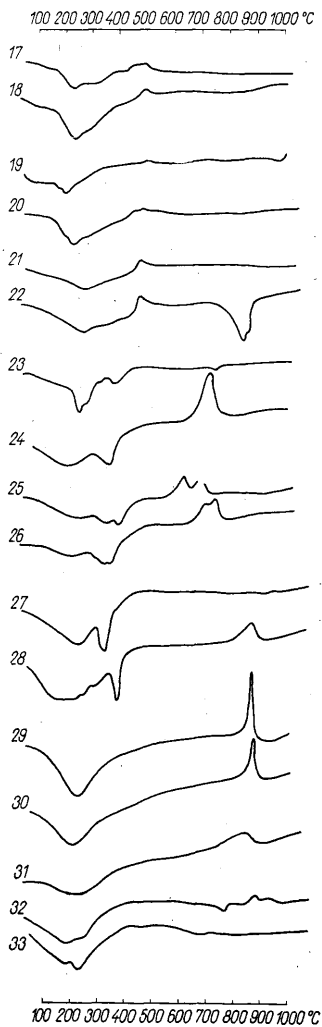
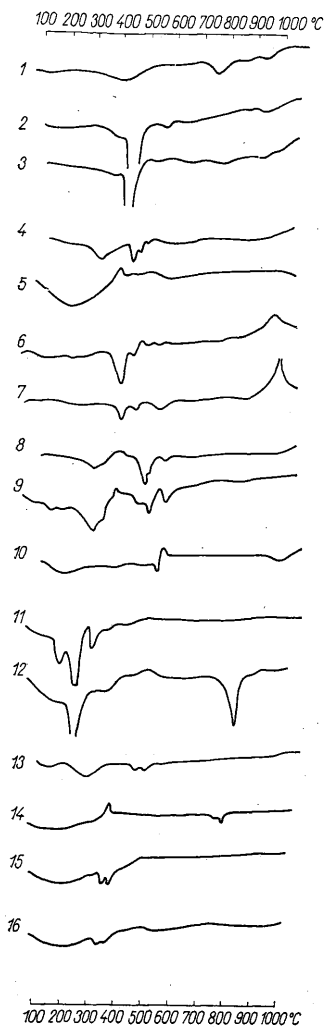
A DTA módszer felhasználási területe számára hosszú időn át mostohán elhanyagolt ásványcsaládot jelentettek a zeolitok. 1926-ban a japán K o ű u , Y a g i és J i z a i m a r u [8] kezdték először a jellegzetesen elhelyezkedő vízmolekulák termikus eltávolításának módját és lehetőségeit kutatni. Nem nagy számban következtek utánuk – elsősorban japán kutatók – akik a zeolitok hőbomlási folyamatainak követésére is vállalkoztak (K o i z u m i [4, 5] és P e n g [12]). K o i z u m i elsőként kísérlete meg a zeolitok ezen alapuló csoportosítását.

A csoportosítás a dehidratációs folyamatok pontos követése alapján történt és legtöbbször a DTA-görbékkel is összhangban áll.

S z á d e c z k y - K a r d o s s E. [15, 16] legújabb munkáiból ismert, hogy a zeolitok képződésének tartománya – az általa szerkesztett p t c diagramon is jól szem-

1. ábra. Különböző zeolit-ásványok DTA-görbéi. Magyarázat: 1. Analcim, Bergen Hill, New Jersey, 2. Nátrólit, Brewig, Norvégia, 3. Nátrólit (laumontit), Monzoni, Tirol, 4. Mesolit, Paröer-sziget, Dánia, 5. Mesolit, Akureghli, Island, 6–7. Thomsonit, Láz-hegy, Balatonfelvidék, 8. Skolecit, Selva, Tavetsch, 9. Skolecit, Thaigerhorn, Island, 10. Edingtonit, Bohlet, Svédország, 11. Gismondin, Róma, Capo di Bove, 12. Gismondin, Róma, Valerano, 13. Laumontit, Nagyág, Románia, 14. Mordenit, Conster Co. Idaho, USA, 15. Heulandit, Island, 16. Heulandit, Thaigerhorn, Island, 17. Stülbite (dezmin), Dunabogdány, 18. Stülbite, Island, 19. Epidesmin, Gelbe Birke, Erzgebirge, Schwarzenberg, Németország, 20. Epistilbit, Nadap, Velencei-hegység, 21–22. Brewsterit, Stroncian, Skócia, 23. Phillipsit, Diszel, Balaton-felvidék, 24. Phillipsit, Thüringia, 25. Harmotom, Kongsberg, Norvégia, 26. Harmotom, Andreasberg, Harz-hegység, Németország, 27. Gmelinit, Glavarm, Írország, 28. Gmelinit, Flinders, Viktoria, 29. Chabasit, Dunabogdány, 30. Chabasit, Rubendörfel, Aussig, Csehország, 31. Lévyne, Island, 32. Faujasit, Kaiserstühl, Németország, 33. Faujasit, Limburg, Rajna vidék

Fig. 1. Courbes de DTA de diverses minéraux de zéolithe. L'échelle: 1. Analcime, Bergen Hill, New Jersey, 2. Mésotype, Brewig, Norvège, 3. Mésotype (laumontite), Monzoni, Tyrol, 4. Mésolite, Ile Paröer, Danemark, 5. Mésolite, Akureghli, Islande, 6–7. Thomsonite, Láz-hegy, Haut pays du N du lac Balaton, 8. Skoletzite, Thaigerhorn, Islande, 10. Edingtonite, Bohlet, Suède, 11. Gismondine, Rome, Capo di Bove, 12. Gismondine, Rome, Valerano, 13. Laumontite, Nagyág, Roumanie, 14. Mordenite, Conster Co, Idaho, USA, 15. Heulandite, Islande, 16. Heulandite, Thaigerhorn, Islande, 17. Stülbite (desmine), Dunabogdány, 18. Stülbite, Islande, 19. Epidesmine, Gelbe Birke, Erzgebirge, Schwarzenberg, Allemagne, 20. Epistilbite, Nadap, Montagne Velence, 21–22. Brewsterite, Stroncian, Écosse, 23. Phillipsite, Diszel, Haut pays du N du lac Balaton, 24. Phillipsite, Thüringie, 25. Harmotome, Kongsberg, Norvège, 27. Gmelinite, Glavarm, Irlande, 28. Gmelinite, Flinders, Victoria, 29. Chabasite, Dunabogdány, Hongrie, 30. Chabasite, Rubendörfel, Aussig, Tchécoslovaquie, 31. Lévyne, Islande, 32. Faujasite, Kaiserstühl, Allemagne, 33. Faujasite, Limburg, Rhin



léhetően — nagyobb és a nagyobb nyomású területekre is kiterjed. Ennek a „zeolit-fácies”-nek többszörű részletes vizsgálata intézetünkben folyamatban van, melynek egyik részeként a zeolitok eddig kevésbé vizsgált termikus bomlásával foglalkoztam.

Vizsgálataim célja az volt, hogy lehetőleg az összes ismertebb és nálunk is gyakori zeolit ásvány DTA-alapgörbéit felvegyem.

A rendelkezésemre álló zeolitok az Ásvány-Közzettani Intézet gyűjteményének és a Nemzeti Múzeum Ásványtárának anyagából kerültek ki.*

A zeolitok csoportjába tartozónak tekintettem a Strunz [14] illetve Ma ch a t s c h k i [9] által is ide sorolt ásványokat és így a sokáig zeolitnak vett analcim, vagy pl. apofillit nem kerültek be.

A zeolitok meghatározása optikai, megjelenési és egyéb nagyon hasonló fizikai tulajdonságaik (keménység, fény, hasadás stb.) következtében nehéz.

DTA-görbéik azonban egymástól eltérők és jellegzetesek.

A DTA tehát alkalmasnak bizonyult a zeolit ásványok meghatározására is.

Minden ismertebb zeolit lehetőleg 2 különböző lelőhelyről származó darabjának termikus bomlását jellemző, DTA módszerrel nyert görbéjét ismertetem:

Összehasonlítva az irodalomban már ismertett zeolitok görbéit az általam felvett 19 fajta zeolitnak és analcimnak 33 görbéjével, a megegyezés igen jónak mutatkozott.

A zeolitok DTA görbéinek összehasonlító jellemzése

Nátrolit. $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Első éles endoterm csúcsmaximum Peng [12] adatai szerint 455°C -nál, V. N. Sveshnikov és V. G. Kuznetsov [17] adatai szerint 350°C -on, Koizumi [4] szerint pedig 405°C -on van. Felvételeim 400°C -os maximumot mutatnak. Egy szerző sem tesz említést a görbéken egyébként mindig mutatózó $300\text{--}350^\circ\text{C}$ közötti első nyhe endoterm csúcsról. Feltehetően az első kis csúcs a víz eltávolításának kezdetét jelenti, míg a teljes víztelenedés a második nagy endoterm csúcs után, tehát kb. 500°C -ig következik be. 565°C -nál újabb kis endoterm csúcsot sikerült kimutatnom — több szerzővel összhangban — amely a nátrolitnak metanátrolitá váló átalakulását, 910°C -on jelentkező nyhe csúcsot, amely — röntgenfelvételek alapján — erősen fellazult kötéseket, végül az 1010°C -on újabb endoterm csúcsot, mely a metanátrolitnak nefelinné váló átalakulását jelzi.

Mezolit. $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Koizumi 266°C -on nyhe, 418°C -on éles maximumú endoterm csúcsot jelez. Dehidratációs görbéje alapján 300°C -ig a mezolit vízének fele lassan, 330°C -nál, 1/3-ada gyorsan, míg 650°C -ig a maradék víz ismét lassan távozik el. Peng felvételeiben 150°C -nál kezdődik az első endoterm csúcs, maximumát 310°C -on éri el. Szerinte ez olykor kettős csúcsként ($310\text{--}325^\circ\text{C}$) külön is kimutatható. Maximumát 440°C -nál éri el.

Csúcsmaximum hőmérsékletek $^\circ\text{C}$ -ban

Koizumi	Peng	Pécsiné
266 418	310 440	300 410—440

* A Nemzeti Múzeum Ásványtára osztályvezetőjének Tokody Iászlónak és munkatársainak szíves segítségéért ezúton is köszönetet mondok.

A vízvesztés 2-2-4 molekulánként következik be. Az 1040 C°-nál jelentkező exoterm csúcs Peng szerint a plagioklásszá történő részleges újrakristályosodásból ered.

Felvételeimen 300 C°-os maximummal jelentkezik egy gyengén megtörő csúcs, mely feltehetően az első 2 + 2 mol víz eltávolítását mutatja, míg a második csúcs kettős, az egyik 410, a másik 440 C°-os maximumokkal. Feltehetően az előző szerzők összeolvadó egy maximumos csúcsait sikerült kettéválasztva megnyerni. A többi csúcshőmérsékletek az irodalmi adatokkal egyeznek.

Skolecit. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Koizumi [4] 251 C°-on kettős és 460 C°-on egy maximummal újabb endoterm csúcsoakat mutatott ki a dehidratációs görbével, ill. folyamatokkal is összhangban. Peng [12] 170 C°-on gyenge, 310 C° és 500 C°-os maximumokkal 3 jellemző endoterm csúcsoat talált. Szerinte e két utóbbi csúcs kettős lehet. Az első egy mol víz eltávolítását jelenti, a második alsúcs a skolecit rács metaskolecitté történő átalakulására utal. A részleges dehidratálódás és átalakulás szoros kapcsolata miatt a csúcs kettősen nehezen jelentkezik. Az 500 C°-os csúcs kialakulásának okát 1-1 mol víz elvesztésével magyarázza, míg az 560 C°-os csúcshőmérsékleten bekövetkező rácszétésest röntgenvizsgálatokkal is igazolta. 1050 C°-on az anyag tapasztalatai szerint izotróppá válik.

Az általam felvett két skolecit görbe egymásközi és a fenti adatokkal jó egyezést mutat. Mindkét maximumnál észlelhető a kettős csúcs jelentkezése, némi hőmérsékleti eltolódással.

Csúcsmaximum hőmérséklete C°-ban

Koizumi	Peng	Pécsiné
—	170	—
251	—	290
275	310	310
460	—	460
—	500	490
—	560	540

Thomsonit. $\text{NaCa}_2(\text{Al}_2[\text{AlSi}]_2\text{Si}_2\text{O}_{10})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Thomsonitra vonatkozóan Koizumi [4] és Cailler [3] végzett vizsgálatokat. Koizumi DTA-felvétele során 4 endoterm csúcsoat talált, 75°, 358°, 428° és 523 C°-nál. Az általam felvett két különböző leőhelyről származó DTA-görbe között lényeges eltérés nincs* és a Koizumi által felvett thomsonit DTA-görbével elég jó egyezést mutat.

Csúcsmaximum hőmérsékletek C°-ban

Koizumi	Pécsiné	
75	100	—
358	360	360
428	420	430
523	460	520
	930	960

exoterm csúcsoak!

* Ezúton mondok köszönetet dr. Erdélyi János főgeológusnak, aki saját gyűjtéséből származó tiszta thomsonitot volt szíves rendelkezésemre bocsátani.

Az eddig már ismertetett zeolitok hőbomlási görbéje alapján a csúcsmaximumok a víz fokozatos eltávozására, az első kettős csúcs második alcúcsa a thomsonitnak metamomsonittá történő átalakulására utalhat.

Cailler [3] dolgozatának megállapításai azt a gondolatot vetik fel, hogy a thomsonit 930–960 C° között jelentkező exoterm csúcsa nem annak anortittá való alakulásából adódik-e? Ennek eldöntése érdekében 1000 C°-ra felhevített thomsonit röntgenvizsgálata további feladat.

Edingtonit. $Ba(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 3H_2O$.

Az általam elsőként felvett DTA-görbében 3 enyhe endoterm csúcs: 190°, 360°, 480 C°-os maximummal jelentkezett, éles endoterm csúcs pedig 530 C° és 980 C°-nál. Míg az első három a vízmolekulák egyenkénti eltávozására enged következtetni, az 530 C°-os feltehetőleg rácsbomlásnak tulajdonítható.

Gismondin. $Ca(Al_2Si_2O_8) \cdot 4H_2O$.

A két felvett görbé jó megegyezést mutat a 170°, 240°, 290 C°, illetve 340 C°-on észlelt maximumokkal. Eltérés a 290°, illetve 340°-os harmadik csúcs helyében és az egyiken 820 C°-nál mutatkozó éles endoterm csúcs megjelenésében van. Az egyes csúcsok a vízmolekulák eltávozására engednek következtetni, de a csúcsok közötti méretbeli jelentős eltérés és a 820 C°-on jelentkező csúcs értelmezése további feladat.

Laumontit. $Ca(AlSi_2O_6)_2 \cdot 4H_2O$.

A laumontit DTA-görbéjénél Koizumi [4] által 71°, 267°, 431°, 467 C°-nál talált endoterm csúcsok jól egyeznek az általam felvett nagyi laumontit görbéjének csúcsmaximumával, a 71 C°-ost kivéve, mely 140 C°-nál adódott. A 350 C°-on történt fél órás kihevítés, majd súlyvesztései mérések mutatják, hogy a laumontit 350 C°-ig leadja vizének kb. felét, míg 500 C°-ig a többit. (A súlyvesztés alacsonyabb ugyan, mint a Koizumi által közölt dehidratációs görbéből leolvasható érték (8 ill. 14,5%), ami abból adódik, hogy mindössze fél óráig történt a hevítés egy-egy hőfokon, de a fenti megállapításra jogot ad az eredmény.)

Csúcsmaximum hőmérséklete C°-ban

Koizumi	Pécseiné
71	140
267	270
431	460
467	490

Mordenit. $(CaNa_2K_2)(AlSi_3O_{12})_2 \cdot 7H_2O$.

Koizumi [4] közléséből ismert, hogy a folyamatos vízvesztésre mutató jellegzetes csúcsmaximum nélküli görbe endoterm reakciót jelez 400 C°-ig. Ehhez hasonló jellegű az általam felvett mordenit görbe, de a folyamatos vízvesztés 360 C°-nál befejeződik. Koizumi-nál nem jelentkezett a nálam 540 C°-nál mutatkozó kisméretű endoterm csúcs — s mivel felvételei csak 700 C°-ig mentek — természetesen a 780 C°-nál levő sem.

Heulandit. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Koizumi [4], valamint Koizumi és Kiyama [5] 141, 341 C°-nál endoterm csúcsokat talált. A dehidratációs mérések alapján a heulandit vízének 65%-át, szerintük 260 C° alatt elveszti, ami 3 mol víznek felel meg. Ezzel megegyezik a DTA-görbén mutatkozó első endoterm hajlat. 280 C°-on gyors dehidratáció következik be, a maradék víz ezután lassan távozik el 600 C°-ig. Ennek nyoma a DTA-görbén a 340 C°-nál levő endoterm csúcsmaximum. Saját felvételeim egymás között megegyeznek és jórészt a most ismertetett görbével is hasonlóságot mutatnak. 0–340 C°-ig folyamatos endoterm reakciót mutat a görbe, de 191 C°-nál — noha az inflexiós pont kb. ide tehető —, csúcsról nincs szó. Megegyeznek a felvételeim a fentivel a 340 C°-ra helyezhető második csúcsmaximummal is, azzal a különbséggel, hogy nálam ez a csúcs kettős (340 és 360 C°-on) — talán a víz fokozatos eltávozásából adódóan — és 450 C°-nál is egy enyhe endoterm irányú görbület van, valószínűleg az utolsó víz mol eltávozását jelölve. A heulandit hőbomlási görbéjén 590–600 C°-nál kezdődő 610 C°-nál maximumot mutató újabb endoterm csúcs is van. Itt már — mivel az összes víz eltávozott, rácsfelbomlásra, vagy átalakulásra kell gondolnunk.

Csúcsmaximum hőmérséklete C°-ban

Koizumi	Pécsiné
191	0–330
340	340
	360

Stilbit. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ennek a heulandittól összetételben 1 mol víztöbbletben különböző ásványnak DTA-görbéje attól teljesen eltérő. Felvételeim egymás között és jellegét tekintve Koizumi-éval is egyeznek. A nála 191 C°-nak megjelölt maximum nálam 230 C°-nál, a 261 C°-nak említett pedig 290 C°-nak adódik. Jellegzetessége a görbének, hogy 150 C°-tól kezdődően 600 C°-ig egy aszimmetrikus V-alakot rajzolva, folyamatos vízvesztést mutat.

Epidesmin. $3\text{Ca}(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$.

Ezen zeolit DTA-görbéje csúcsmaximumait tekintve megegyezik a Koizumi és általam felvett stilbit görbével, egy másutt nem észlelhető 980 C°-os csúcsmaximummal. Tehát nemcsak a már Pabst [11] által leírt röntgenfelvétel, de a hőbomlási folyamat is alátámasztja, hogy ez a zeolit csupán stilbit variáns rombos alakkal.

Epistilbit. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A görbe teljesen analóg a stilbitével.

Brewsterit. $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Endoterm folyamat indul 50 C°-on, 260 C°-on maximum, majd 320 C°, 450 C°-on kisebb kimélyülés tapasztalható, 480 C°-nál a vízvesztés befejeződik. Bár a görbe menete és alakja, a szerkezetileg igen hasonló stilbit-epistilbit menetéét követi, feltehetően a Sr, Ba, Ca ionoknak a rácsban való elhelyezkedése következtében a csúcsmaximum az említett

zeolitoknak 30 C°-al magasabbra 230 C° helyett 260 C°-ra tevődik. Az egyik görbén feltűnő méretű 840 C°-os maximumú endoterm csúcs jelentkezik. Megjegyzem, hogy a darab a Magyar Nemzeti Múzeum Ásványtárából való és erős pörkölődést szenvedett 1956-ban.

Phillipsit. $\text{KCa}(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A leggondosabb válogatás ellenére sem mutatnak a görbék megfelelő és kielégítő párhuzamosságot. A thüringiai darab zeolitja egytől-egyig iker volt, a másik (diszeli) egy bazaltürege falára kivált, kevésbé kristályosodott anyag. A phillipsit izomorf lévén a harmotommal, összehasonlítást tettem a harmotom görbéjével és a thüringiai darab ezzel hasonlatosságot mutatott. Ezért ezt tekintem a phillipsit hőbomlási görbéjének, bár újabb felvételek feltétlenül szükségesek. A tulajdonképpeni phillipsit vízvesztése 300 C°-ig csaknem teljesen bekövetkezik. Az összsvízartalma 16,26% és 1/2 óráig 300 C°-on történt hevítés után 13,15% súlyvesztéséget mértem.

Harmotom. $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A 2 felvett görbe egészen a 600 C°-on történő feltehetően rácscsúcsesésből, esetleg rácsátalakulásból származó kettős exoterm csúcsig azonos. Vizét 300 C°-ig leadja, mert a 300 C°–500 C°-ig történt hevítés során súlyvesztéséget nem tapasztaltam.

Gmelinit. $(\text{Na}_2\text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Az általam felvett két különböző lelőhelyről származó gmelinit görbéje jól egyezik. Fokozatos és folyamatos a vízvesztés 300 C°-ig, éles endoterm csúcs 340 illetve 370 C°-on. A 300 C° illetve 500 C°-on történt kihevítés és súlyvesztésmérés eredményeként ismét azt kell megállapítanom, hogy a zeolitvíz 300 C°-ig teljesen elmegy, az éles endoterm csúcs rácsátrendeződésre utal.

Chabasit. $\text{CaNa}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Koizumi [4] a görbét nagyon hasonlóknak találta a mordenitéval (ptilotit).

Az általam felvett 2 görbe tökéletes egyezést mutat. Egy 220 C°-os maximummal rendelkező széles, folyamatos vízvesztésre mutató endoterm csúcs és egy éles 870 C°-os maximumú exoterm csúcs jellemzi a görbét. 600 C°-ig az összes víz eltávozik, röntgenfelvételünk alapján az exoterm csúcs anortit-bytownitra mutat.

Levy n. $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ennek a ritka zeolitnak csak Islandból származó darabja állt rendelkezésemre, így parallelt nem készítettem. A görbe hasonlít a chabasitéhoz, csak kevésbé élesek a csúcok és kb. 50 C°-al alacsonyabban jelentkezt az exoterm csúcs. Vizét folyamatosan vesztí el, szintén 600 C°-ig.

Faujasit. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Az egyetlen szabályos rendszerbe kristályosodó zeolit különböző lelőhelyről származó anyagának DTA-görbéjét egyezőnek lehet tekinteni. Meglehető, hogy egyike a leg-

* A röntgenfelvétel elkészítéséért Sztróka y Kálmán professzor úrnak és Györe Gézáne tud. munkacéronek ezúton is köszönetet mondok.

magasabb víztartalmú zeolítanak és még sem mutat kiugró endoterm csúcsokat, valamint folyamatosan vesztésre is csak közepes öblösödést ad.

További vizsgálatok egyrészt a ritkább és még meg nem vizsgált zeolit görbéinek felvételére, valamint a még részleteiben nem értelmezett folyamatok felderítésére fognak kiterjedni.

IRODALOM — BIBLIOGRAPHIE

1. R. M. Barrer: Synthetic „faujasite” I. Properties and base exchange character. *Hev. Chim. Acta* 39, 518–30. 1956. — 2. L. G. Berg and I. S. Rassonskaya: Thermographic analysis at high pressures. *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 81, 855–8. 1951. — 3. S. Cailler: Alteration of anorthit and a calciferous variety of thomsonit. *Compt. rend.* 204, 785–86. 1937. — 4. M. Koizumi: Water in minerals I. The differential thermal analysis curves and the dehydration curves of zeolite. *Mineralogical Journal* 1, 36–47. 1953. — 5. M. Koizumi and R. Kiriyama: Thermal and x-ray studies on stilbites and heulandite. *Kobutsugaku Jasshi*, 1, 334–43. 1954. — 6. J. Konta: Water in minerals. *Sbornik Ustredního Ustavu Geol.* 19, 137–52. 1952. — 7. Kožu, S. and M. Masuda: Thermal changes and dehydration phenomena in some hydrous minerals. *Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ. Ser. 3. III.* 32–68. 1929. — 8. Kožu, S., T. Yagi and S. Jizaimaru: Dehydration phenomena of apophyllit from Maze, Japan. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Ser. 3. III.* 69–76. 1926–29. — 9. F. Machatschki: *Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage*. Wien, 1953. — 10. W. O. Milligan and H. B. Weiser: The Mechanism of the Dehydration of Zeolites. *Journal Phys. Chem.* 41, 1029. 1937. — 11. A. Pabst: The relation of staurite and epidiesmin to stilbites. *Min. Magazin* 1939, Vol. XXV, No. 164, p. 271. — 12. C. Y. Peng: Thermal analysis study of the natrolith group. *Am. Mineralogist* 40, 834–56. 1955. — 13. W. J. Smóher and V. Chlana: Differential thermal analysis. *New York* 1958. — 14. H. Strunz: *Mineralogische Tabellen*, Leipzig, 1957. — 15. Szádeczky-Kardoss E.: On a ptc rock system. A MTA Geokémiai Konferencián elhangzott előadás. 1959. október. — 16. Szádeczky-Kardoss E.: A merológiaiól a hologológia felé. A MTA 1960. évi nagygyűlésén elhangzott előadás 1960. április 12. — 17. V. N. Sveshnikov and V. G. Kuznetsov: Structural relation between zeolites and natural kaolinit and their transformation on heating. *Izvest. Akad. Nauk. USSR. Otdel. Khim. Nauk.* 25–36. 1946.

Examen de la décomposition thermique des zéolithes par la méthode DTA

Dr. É. PÉCSI-DONÁTH

Au cours de l'examen complexe des zéolithes on a accompli jusqu'à présent l'analyse thermique différentielle de 19 zéolithes différents et de l'analcime laquelle avait été rangée dans cette catégorie, et leur comparaison avec les données peu nombreuses de la littérature. En outre, on a exécuté l'analyse radioscopique de la matière affectée par la décomposition thermique et on a donné l'interprétation des processus de décomposition reflétés par un maximum endothermique ou exothermique, respectivement.

Les analyses mentionnées fournirent les résultats suivants:

1. Les zéolithes montrent une courbe thermique différentielle caractéristique. C'est pourquoi la méthode DTA s'est avérée appropriée à la détermination des minéraux de zéolithe.
2. La majorité des zéolithes laisse échapper toute sa teneur en eau jusqu'à une température de 500° C, tandis que leur minorité (la chabasite par exemple) la laisse échapper jusqu'à une température de 600° C.
3. Les zéolithes soumises à une analyse radioscopique après l'échauffement, ont montré que nous pouvons compter avec la désagrégation de la maille à des températures de 500 à 600° C. Si l'on en juge par les examens de perte de poids, cette constatation peut être étendue aux zéolithes qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici.
4. La désagrégation de la maille à des températures de 500–600° C représente un procès endothermique.
5. Plusieurs représentants des zéolithes se convertissent, à des hautes températures, en un autre minéral. Les analyses radioscopiques exécutées jusqu'à présent indiquent que la mésotype se convertit en néphéline (Peng [12]), la mésolite en plagioclase (Peng [12]), la chabasite et thomsonite en anorthite et bytownite, respectivement.

BARNA ERDŐTALAJ TÍPUSOK AGYAGFRAKCIÓINAK ÁSVÁNYTANI VIZSGÁLATA

Dr. STEFANOVITS PÁL, – BIDLÓ GÁBOR

Összefoglalás: A szerzők megvizsgálták a különböző anyakőzetről származó barna erdőtalajok agyagfrakcióinak ásványait. A vizsgálatokból megállapították, hogy a talajszelvényben általában ugyanazon agyagásvány van az egyes szintekben. A lösz mállása túlnyomóan illitet eredményez, míg az andeziten kialakuló talajokban montmorillonit mutatható ki. A Bükk-hegységben kialakult talajokban kaolinitet is ki lehetett mutatni az illit mellett, míg a többi szelvényekben káliföldpát és muszkovit is kimutatható volt.

A talajokban található agyagásványok vizsgálatával több célt kívántunk elérni. Egy részük általános és elméleti, más részük gyakorlati. Elméleti vonatkozásban választ keresünk arra a kérdésre, hogyan keletkeznek az agyagásványok a talajban, mert ezeknek az energiagazdag másodlagos ásványoknak szerepe a földfelszín anyag- és energiagazdálkodásában igen jelentős. Az agyagásványok minősége és mennyisége felvilágosítást adhat arra, hogy milyen részfolyamatok útján keletkezett a talaj, tehát a talajgenetika legfontosabb kérdéseire deríthet fényt, mint a kőzetből talajjává válás, vagy az anyag és energia formáinak változása e folyamatokban. A talaj egyes rétegeinek agyagásványtartalma és megoszlása tájékoztatást ad a talajban lejátszódó dinamikai folyamatokról, mint a dialektikus ellentétpárok közül a kilúgzás-felhalmozódásról, az ásványok mállásáról, és újraképződéséről.

Gyakorlati célkitűzések vezetnek azokat a kutatásokat, melyek az agyagásványtartalomnak a talajok fizikai és kémiai tulajdonságaira gyakorolt befolyását kívánják feltárni. A fizikai talajtulajdonságok közül csak a duzzadást, zsugorodást, szerkezetképződést, a szerkezet vízállóságát említjük meg, melyek nagyrészt a talajok termékenységének fizikai tényezőit alkotják. Ezek a fizikai jelenségek szabják meg ugyanis a talaj vízgazdálkodását, valamint levegőgazdálkodását. Az agyagásványoknak a kémiai folyamatokban vitt szerepe semmivel sem kisebb. Elég ha csak az agyagásványfeleségek tompítóképesége, kation-, és anionelnyelőképesége, valamint a szelektív adszorpció terén mutatott viselkedése áll előttünk, és nyilvánvalóvá válik, hogy az itt mutatkozó jelentős különbségek igen fontosak a talajok kémiai viselkedése, ezen keresztül pedig termékenységük kémiai jellegei terén. Nem szabad figyelmen kívül hagyni szerepüket a talajokban lejátszódó biológiai folyamatokban sem, mert ez utóbbiak erős összefüggést mutatnak mind a fizikai, mind a kémiai folyamatok által nyújtott feltételekkel.

A szakirodalomban Scheffer [6], Schroeder [7] és Gorbunov [1] összefoglaló cikkei elősorban a talaj agyagos részének kristályos ásványaival foglalkoztak. Igazolták az agyagásványok ismeretének szükségességét, ha a talajok tulajdonságait akarjuk jellemezni. Kevés adatot dolgoztak fel azonban oly módon, hogy ebből a talajok keletkezésére, a talajban lejátszódó folyamatokra következtetni lehetne. I, a t s c h [2], P a l l m a n n [4] és G o r b u n o v [1] már nemcsak a kristályos, hanem az amorf kolloidok vizsgálatát is fontosnak tartja, hogy ezáltal a talaj agyagos részét egészében jellemezni lehessen. Hazai viszonyokra vonatkozóan tájékoztató adatokat találunk S t e f a n o v i t s [8,9] munkáiban, azonban ezek az adatok általános vonatkozásúak és több talajtípus egy-egy szelvényét mutatják be. Jelen munkánkban egy talajfőtípus több szelvényén végzett vizsgálataink eredményéről számolunk be, és így a levont következtetések részletesebbek, mélyrehatóbbak lehetnek.

A kiválasztott talajok mind a barna erdőtalajokhoz tartoznak. Választásunkat indokolja, hogy hazánk területének több mint 60 %-át erdőtalaj borítja. Nemcsak az Északi-Középhegység, valamint a Dunántúli Középhegység és a dombvidék tájait, hanem az Alföldbe nyúló Nyírség és a Gödöllői-löszhát nagy részét is az erdő talajalakító hatása jellemzi. Az éghajlati és a domborzati viszonyok R a m a n n [5] szerint a barnaföldek képződésének kedveznek, és a talajtakaró tarkaságát nagymértékben befolyásolják a kőzet-tani viszonyok. Ha csak a legfontosabb talajképző kőzeteket kívánjuk kiemelni, akkor is andezitek, mészkövek, dolomit és agyagpalák mellett oligocén, pannon üledékeket, valamint a negyedkori homokokat és löszöket kell megemlítenünk.

A vizsgálati anyagot, a talajszelvényeket úgy válogattuk össze, hogy azok a gyakran előforduló típusokat képviseljék és lehetőleg különböző talajképző kőzetten keletkezettek legyenek. Az egyes szelvényekben az A,B,C szinteket külön vizsgáltuk.

Löszön képződött talajok közül 6 szelvényt választottunk ki:

H. 13 Barnaföld a Húvösvölgyben,

H. 21 Agyagbemosódásos barna erdőtalaj a Húvösvölgyben,

Bk. 1 Gyengén podzolos agyagbemosódásos barna erdőtalaj Budakeszin,

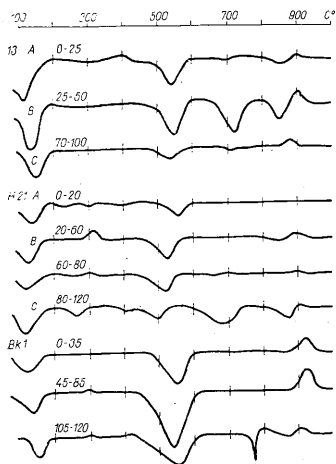
Mi. 13 Csernozjom-barna erdőtalaj vörös löszvályogon, Forró mellett,

Mi. 14 Csernozjom-barna erdőtalaj vörös löszvályogon, Arnót mellett,

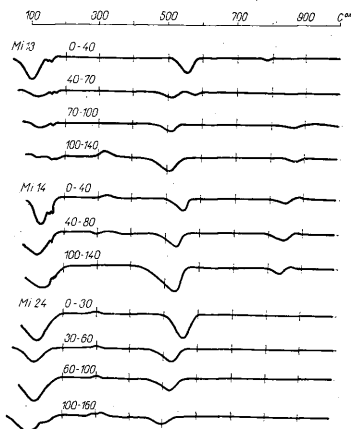
Mi. 24 Csernozjom-barna erdőtalaj Bódva határából, jégzavaros löszön.

Az andeziten képződött talajok közül két szelvényt mutatunk be: Mátra 19, gyengén podzolos agyagbemosódásos barna erdőtalaj,

Mátra 23. savanyú nem podzolos barna erdőtalaj (hidroandeziten).



1. ábra. Barna erdőtalajok DTA-görbéi
Fig. 1. DTA curves of brown wood soils



2. ábra. Csernozjom-barna erdőtalajok DTA-görbéi
Fig. 2. DTA curves of chernozem brown wood soils.

A további szelvények:

Bükk 15 barnaföld, mészkövet kísérő vörös agyagon, Bükkplátón,

Bükk 13 savanyú, nem podzolos barna erdőtalaj agyagpalán, Malom-hegyen,

Bükk 19 pszedoglejes barna erdőtalajzöld agyagpalán, a Disznós-patak forrásánál, Sopron D, savanyú nem podzolos barna erdőtalaj leuokofilliten,

Kerka pszedoglejes barna erdőtalaj glaciális vályogon.

A vizsgálatoknál az alábbi módszereket alkalmaztuk:

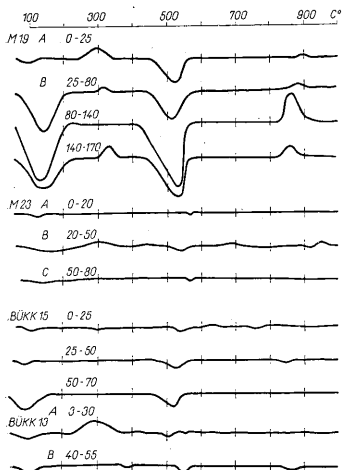
Az anyag leválasztását gyengén ammóniás közegben végzett diszpergálás és ecet-savas semlegesítés után $MgCl_2$ -vel való koagulálással végeztük. Az agyagot vízfürdőn beszárítottuk és a szervesanyagot H_2O_2 -vel elroncsoltuk. Ha sok karbonát volt jelen, akkor a DTA-vizsgálatok előtt a karbonátokat 2%-os sósavval eltávolítottuk.

Az agyag teljes feltárását S z ü c s [10] szerint gyors módszerrel végeztük, meghatározva a kovasav, vas, alumínium, kálium mennyiségét és esetenként a kalcium és magnézium tartalmát is.

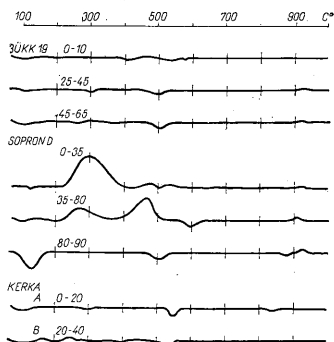
Ugyanennek az agyagos résznek határoztuk meg a kationkicserélőképességét (T értékét) M e h l i c h módszerrel.

A DTA-görbéket $100^\circ/8$ perc felfűtéssel vettük fel.

A röntgenvizsgálatokat Debye-Scherrer eljárással szüretlen Fe sugárzással, 30 kV feszültség és 10 mA áramerősséggel, 7–8 órás expozíciós idővel végeztük. A felvételeknél a mintaanyagot műanyag kapillárisba helyeztük és radián kamrát alkalmaztunk. Általában a vonalak elmosódtak, nehezen mérhető, mert diffúzak. Az alapfeketedés erős. Összehasonlításul M i h e e v [3] adatait használtuk.



3. ábra. Barna erdőtalajok DTA-görbéi
Fig. 3. DTA curves of brown wood soils



4. ábra. Barna erdőtalajok DTA-görbéi
Fig. 4. DTA curves of brown wood soils

Az adatok ismertetése

A löszön kialakult talajok agyagásványai közt az uralkodó az illit, de a H. 13 felhalmozódási szintjében montmorillonit jellegű agyagásvány jelenlétét mutatják a DTA-görbék. Gyakori kísérőként jelentkeznek a kristályos vashidroxid, melynek gyengén fejlett endoterm reakciói 300 C° körül mutathatók ki. A Bk. 1, szelvényben ezenkívül kaolinit is nagyobb mennyiségben fordul elő az illit kísérőjeként. Az egyes talajtípusok között is különbség mutatható ki, mert míg a H. 13, H. 21, Bk. 1, a barna erdőtalajok típusához tartozó szelvények esetében a felhalmozódási szintekben található a legnagyobb termikus reakciókat jelző hullámok, addig a Mf. 13, 14 és 24 jelzésű csernozjom-barna erdőtalajok felső, humuszos szintjében. Ez azt is jelenti egyben, hogy ezekben a szintekben a leg-erősebb az agyagásványok képződése és itt maradnak meg legtovább változatlan állapotban.

A röntgenvizsgálatok alátámasztják a fenti megállapításokat (I–VI táblázat) kiegészítve azzal, hogy minden mintában kimutatható kisebb mennyiségű kvarc. A kémiai elemzés alapján megállapíthatjuk, hogy a lösztalajok agyagos részében a molekuláris viszonzyszámok viszonylag kis ingadozást mutatnak és mind káliumtartalmuk, mind kationcserélő képességük tekintetében megfelelnek az illitnek.

Az andeziten kialakult M. 19 és 23 szelvények lényegesen eltérnek egymástól. Míg az előbbi talajképző köze andezittufa, addig a másik hidrotermális hatásra átalakult

Hűvösvölgy 13.

I. táblázat

d	A I	d	B I	d	C I
6,9	1 k				
4,87 β	1 k	4,96	1 β i		
4,48	4 i, k	4,51	3 i	4,45	1 k, i
4,21	1 k, q			4,23	1 k, q
3,67 β	1 k, q	3,67	2 β q		
3,50	1 k				
3,34	5 q	3,33	5 q	3,32	4 q
		3,07	2 i, kalc.	3,08	5 kalc.
2,82 β	1 i, k	2,82	1 i	2,87	1 i
2,56	5 i	2,56	4 i	2,56	1 i
2,45	1 i, k, q			2,47	1 q, i
				2,28	2 q, k
2,12	1 i, k, q			2,08	1 k, kalc.
1,99	1 i, k, q	1,98	1 i	1,97	2 q, i
				1,86	2 k, kalc.
1,81	1 q	1,81	1 q		
1,70	1 i, k				
1,54	1 k, q				
1,49	2 i, k	1,49	2 i	1,50	1 k, i
				1,42	1 k, i
1,37	1 i, k, q	1,37	1 i, q		
1,29	1 i, k	1,29	1 i	1,29	1 i, k
				1,24	1 i

megjelölések

Becsült intenzitások

i = illit

1 = igen gyenge

4 = erős

k = kaolinit

2 = gyenge

5 = igen erős

q = kvarc

3 = közepes

m = montmorillonit

o = földpát (ortoklász)

Hüvösvölgy 21.

II. táblázat

d	A I	d	B I	d	C I
10,4	I i				
7,16	I k	7,11	I k	7,17	2 k
4,93 β	I i			4,95	I i
4,47	4 i, k	4,82	I k	4,49	4 i, k
4,27	I q	4,44	5 i, k	4,27	4 q
3,69 β	I i, q			3,71	2 i, q
3,32	5 q	3,30	5 q	3,33	5 q
3,19	I o?				
2,98	I o?				
2,84 β	I i	2,82 β	I k, i	2,84 β	I i
2,57	5 i	2,57	5 i	2,57	4 i
2,45	I q, i	4,45	I q, i	2,45	I q, i
2,34	I q, i	2,39	I k, i	2,36	I k, i
2,11	I q, i				
1,98	I k, i, q	1,99	I k, i	1,97	I q, i
1,83	I k, q				
1,69 β	I q, i	1,69 β	I q, i		
1,64	I q, i, k	1,65	I q, i, k	1,65	I q, i, k
1,53	I q, k			1,53	I q, k
1,49	2 k, i	1,49	3 i, k	1,50	2 i, k
1,37	I q, i	1,37	I q, i	1,37	I q, i
1,29	I i	1,29	I i	1,29	I i
1,24	I i				

Mátra 19.

III. táblázat

d	A I	d	B I
		4,88 β	I i
		4,53	3 i
4,41	I m	4,24	I q
4,24	I q		
4,07		3,68 β	I q
3,68	2 β q	3,34	5 q
3,34	5 q		
3,20	I o	2,56	2 m
2,56	2 m	2,45	I q
2,44	2 q		
2,27	I q, m		
2,12	I q, m		
1,98	I q	1,99	I q
1,81	3 q	1,80	I q
1,66	I q		
1,54	2 q		
1,49	I m	1,49	I m
1,46	I q		
1,37	3 q, m	1,37	I q, m
1,28	I q, m	1,28	I q, m
1,25	I q		
1,19	I q		
1,17	I q		
1,15	I q		
1,08	I q		
1,04	I q		
1,03	I q, m		

Mátra 23.

IV. táblázat

d	B I	d	C I
8,3	3	10,1	1 i
4,45	5 m	4,95 β	1 (i)
3,62	2 i	4,48	5 i
3,33	3 q	3,66	2 i
3,06	1 m	3,33	2 q
2,82 β	2 (m)	3,08	1 i
2,68	1 i	2,85 β	1 (i)
2,55	5 m	2,69	1 i
2,45	1 i	2,57	5 i
2,37	1 i	2,44	1 i
2,08	1 i	2,38	1 i
1,81	1 q	1,98	1 i
1,70	1 i, m	1,82	1 q
1,64	1 i	1,64	1 i
1,49	4 i, m	1,49	3 i
		1,35	1 i
1,29	1 i	1,29	1 i
1,24	1 i	1,24	1 i

Bükk 13.

V. táblázat

d	A I	d	B I
4,46	1 k	4,49	3 i
4,19	3 k, q	4,25	3 q
3,66 β	4 q	3,68 β	4 q
3,32	5 q	3,32	5 q
2,81 β	1 k		
		2,63	2
2,57	2 k		
2,45	2 q, k	2,45	1 q
2,33	1 k		
2,28	1 q, k	2,28	1 q, k
2,23	1 q		
2,12	1 q, k	2,12	2 q, k
1,98	2 q, k	1,99	1 q, k
1,81	3 q	1,81	3 q
1,69 β	1 i	1,69	1 q
1,65	1 k, q	1,66	1 k
1,53	2 k, q	1,54	3 q, i
1,50	2 k	1,50	2 k, i
1,45	1 q		
1,41	1 q		
1,37	4 q	1,37	3 q
1,30	1 q	1,29	1 i
1,28	1 q		
1,25	1 q, k	1,25	1 q, k
1,22	1 q	1,22	1 q
1,20	3 q, k	1,20	3 q, k
1,18	3 q, k	1,18	1 q, k
1,15	2 q	1,15	1 q
1,08	3 k, q	1,08	1 k, q
1,04	2 k, q	1,04	1 k, q

Kerka

VI. táblázat

d	A I	d	B I	d	C I
		7,02	I k	7,6	2 k?
4,93 β	I i	4,94 β	I i	5,5	I k?
4,49	2 i	4,49	3 i		
4,23	I q	3,72	I k		
3,68 β	2 q	3,52	I o, k		
3,50	I o	3,33	5 q	3,33	3 q
3,34	5 q	3,20	I o		
3,17	I o	2,98	I o		
2,98	I o	2,82	I β i, k		
2,83 β	I i	2,56	4 i	2,57	2 i
2,57	4 i	2,46	I q	2,42	I i
2,45	I q, i	2,37	I k, i		
2,37	I i	1,98	I i	1,99	I i
2,12	I q	1,81	I q	1,81	I q
1,98	I i	1,53	I q	1,53	I q
1,81	I q	1,50	2 i	1,49	I i
1,65	I q, i	1,37	I q		
1,53	I q	1,29	I i		
1,49	2 i				
1,37	2 q				
1,29	I i				
1,19	I q				

andeziten képződött. Nagyon eltérő képet mutatnak a DTA-görbék is, mert a 19-es szelvény erőteljes termikus reakcióval szemben a 23-as anyaga alig mutat változást a termikus vizsgálat alatt. Az M. 19 szelvényben is fennáll az a megállapításunk, mely általában a barna erdőtalajokat jellemzi: a felhalmozódási szint agyagásványainak jól kristályosodott állapota és ennek következményeként jelentkező erőteljes termikus folyamatok. Az agyagásvány típusa montmorillonit, azonban DTA-görbéje eltér a hazai, vagy külföldi összehasonlító mintáktól, mert a rácszetéses endoterm hulláma nem 600 és 700° között van, hanem 550° alatt. Kísérője ennek az ásványtípusnak a 850–900° között kimutatható gyenge exoterm reakció. Montmorillonit ásványoktól eltérő a káliumtartalma is, mely ugyan kisebb, mint a talajok illitásványaiában, de a típusos montmorillonithoz viszonyítva még elég nagy. Molekuláris viszonyozásai $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,5 - 4,0$ körüli értéket mutatnak.

A röntgenvizsgálatok a montmorillonit jelleget nem zárják ki (III–IV. táblázat).

Az M. 23 szelvény egyes szintjeinek agyagos része közt alig van kimutatható különbség és közös tulajdonságuk, hogy DTA-görbéiken alig látható termikus folyamat nyoma. Világosan jelentkezik a kvarc, különösen a feltalajban. Erre a talajtípusra általában az jellemző, hogy az agyagásványképződés feltételei nincsenek meg, mert a zetéses, savanyodás igen erős. A röntgenvizsgálatok segítségével kevés illit és montmorillonit, valamint kvarc mutatható ki.

A bükkii vörös agyagon képződött talajon a termikus folyamatok erőssége a felhalmozódási szintben 2–3-szor akkora, mint a feltalaj agyagos részében. Az agyagásvány típusa a röntgenvizsgálatokkal egybehangzóan illit. Az agyaggalán kialakult két szelvény a 13-as és a 19-es agyagásványai nagyjából hasonló tulajdonságokat mutatnak. Mindkét esetben a termikus reakciók igen gyengék. Röntgenvizsgálatok alapján a B. 13-as szelvény agyagos részében kaolinit is kimutatható (V. táblázat), míg a B. 19-es szelvényben illit van a kvarc mellett, mely mindkét esetben kíséri az agyagásványokat. A B. 19 agyagos részében ezen felül még földpát vonalai is jelentkeznek, melyek esetleg klorit jelenlétével is magyarázhatók.

Igen hasonló képet mutat a soproni szelvény, de ennek DTA-görbéjén az agyag-
 ásványok termikus folyamatain kívül szervesanyag égéséből származó csúcsok is jelent-
 keznek, ugyanúgy, mint a Bükk 13 feltalajában. Ennek magyarázatául szolgáljon, hogy
 a hidrogénperoxidos roncsolásnak ennek a talajnak a szerves anyagai sokkal jobban
 ellenállnak, mint a többi esetben, mert vashoz és alumíniumhoz kötve fordulnak elő.
 Ezekből a zavaró és a szokásos kezeléssel el nem távolítható csúcsoktól eltekintve az
 agyagásványok termikus reakcióinak jelei gyengék és illit típusra utalnak. A röntgenviz-
 gálatok még kevés kaolinit és kvarc jelenlétét mutatják.

A kerkai szelvény agyagásványai közt az illit mellett kevés kaolinitot és orto-
 klászt találtunk (VI. táblázat).

Következtetések:

1. A talajszelvényben általában ugyanazon agyagásvány van, az egyes szintek
 agyagos része között a minőségi eltérés csekély.
2. A lösz mállása folytán túlnyomórészt illit keletkezik, de feltűnő a lösz elsődleges
 ásványainak nagyfokú mállása és az erőteljes agyagképződés. Ez az A—B, valamint a
 C-szintek agyagtartalmának különbségével mutatható ki.
3. Az andezit mállása montmorillonit típusú agyagásványokhoz vezet. Ez az aláb-
 biakkal jellemezhető:

	Andeziten kialakult agyagásvány	Löszben levő illit
Molekuláris viszonzyszámok		
SiO ₂	2,5~3,5	3,0~3,5
R ₂ O ₃		
Kationkicserélőképesség	60~80 me/100 g	40~50 me/100 g
K ⁺ tartalom	1~2% K ₂ O	2~3% K ₂ O

DTA görbe: erőteljes endoterm reakció 100—200°, valamint 550° körül és jól látható
 exoterm csúcs 870°-nál.

4. A legerőteljesebb mállás és agyagásványképződés a felhalmozódási szintben
 van, mert itt található a legtöbb rendezett rácsszerkezetű agyagásvány.

Ennek biológiai magyarázata, hogy a mi erdőtalajainkban a száraz nyár miatt
 a fák mélyen gyökereznek és a gyökértömeg legnagyobb része 30 és 100 cm között van.
 Itt a legnagyobb a szárító hatás, ezért a talajnedvesség és a talajoldat mind felülről, mind
 alulról ebbe a szintbe vándorol. A felülről leszivárgó savanyú, vasat és alumíniumot tartal-
 mazó, valamint a felhúzó lúgos talajoldatok találkozása biztosítja az agyagásvány-
 képződés kiindulóanyagát, míg a nyári beszáradás a kicsapódást, az ásványok keletkezé-
 sének folyamatát.

5. Az agyagos részek vizsgálatával meghatározható a két alapvető erdőtalajképző
 folyamat, a podzolosodás, melyben az ásványok szétesése gyorsabb, mint az újraképződés,
 és így a mállástermékek szabadon vándorolnak; valamint az a g y a g b e m o s ó d á s ,
 melyben az agyagásványok képződése az uralkodó és ezek csak kis változást szenvedve
 vándorolnak a mélyebb szintek felé, ahol kicsapódnak.

6. A talajok agyagos része sok esetben eltérést mutat az üledékes kőzetekben sok-
 szor tiszta állapotban található agyagásványokkal összehasonlítva. Csak nagy vonásokban
 mutatnak egyezést a főbb tulajdonságokban és sok esetben a főbb agyagásványtípusok
 között átmeneti helyzetet foglalnak el. Ez származhat egyrészt abból, hogy több agyag-
 ásványféleség fordul elő egymás mellett, másrészt abból, hogy az agyagásványok kristály-
 rácsa nem egységes felépítésű, hanem vegyesrácús.

Barna erdőtalajok agyagos részének teljes elemzési adataiból számított molekuláris viszonzszámok káliumértékek és kationcserélőképeség

	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	K_2O %	T me/100 g
<i>Hűvösvölgy 13.</i>					
0-25	3,34	4,28	3,54	—	54,37
25-50	3,25	4,37	2,89	1,40	51,87
70-	3,69	4,97	2,89	2,70	43,43
<i>Hűvösvölgy 21.</i>					
0-20	3,37	4,31	3,54	2,90	55,00
20-60	3,06	4,12	2,90	2,25	68,75
60-80	3,15	4,14	3,18	2,25	73,12
80-120	3,96	5,12	3,39	—	20,00
<i>Budahegyi</i>					
0-35	2,76	3,20	6,62	1,80	35,00
45-85	2,18	2,60	5,20	1,80	42,50
105-120	2,61	2,97	6,88	—	20,00
<i>Miskolc 13.</i>					
0-40	3,58	4,40	4,30	2,54	47,87
40-70	3,04	3,96	3,29	1,82	31,62
70-100	2,92	3,99	2,76	2,43	45,37
100-140	3,14	3,21	2,92	2,34	36,62
240-290	2,88	3,74	3,36	2,26	60,37
<i>Miskolc 14.</i>					
0-40	3,59	3,86	3,86	3,08	46,87
40-80	3,14	4,02	3,56	3,30	39,37
100-140	3,49	4,46	3,60	2,67	58,75
<i>Miskolc 24.</i>					
0-30	3,43	4,00	6,50	2,56	75,00
30-60	3,81	4,64	4,62	2,36	63,12
60-100	4,14	5,17	4,02	1,80	67,18
100-160	3,54	4,26	4,96	2,18	67,18
160-200	3,89	4,92	3,82	1,70	40,00
<i>Mátra 19.</i>					
0-25	4,41	5,61	3,69	4,23	55,62
25-80	2,73	3,32	3,68	2,22	61,87
80-140	2,16	4,02	3,65	1,16	60,62
140-170	2,69	3,33	4,19	1,10	82,50
170-200	2,92	3,89	3,94	0,50	70,00
<i>Mátra 23.</i>					
0-20	4,95	5,96	4,89	2,12	—
20-50	3,05	3,74	4,45	2,96	62,50
50-80	3,56	3,67	3,25	4,60	43,75
80-	3,44	4,14	4,92	4,45	75,62
<i>Bükk 15.</i>					
0-25	4,01	5,44	2,80	2,80	51,25
25-50	3,77	5,28	2,49	—	57,50
50-70	4,00	5,50	2,65	3,00	40,00
<i>Bükk 13.</i>					
3-30	4,22	5,18	4,42	1,50	34,37
40-55	3,12	4,30	4,02	—	31,25
<i>Bükk 19.</i>					
0-10	4,33	4,93	7,25	3,55	18,76
10-25	2,84	3,61	3,65	3,40	44,37
25-45	2,69	3,47	3,34	3,50	41,56
45-65	2,91	3,85	3,07	3,65	46,87
<i>Sopron Dallos-hegy</i>					
4-35	2,71	3,09	7,18	4,08	36,87
35-80	2,73	3,15	6,50	3,50	50,62
80-90	2,31	2,92	3,83	2,44	38,12
<i>Kerka</i>					
0-20	4,01	5,27	3,23	3,75	51,56
20-40	3,36	3,88	6,38	2,90	44,68
80-90	2,71	3,78	2,72	2,70	51,87

IRODALOM — REFERENCES

1. Gorbunov, N. I.: Les minéraux argileux des principaux types de sols de l'URSS. Rapport au VI^e Congrès Internat. de la Science du Sol. II^e Comm. Chimie du sol. Paris, 1956. — 2. Laatsch, W.: Dynamik der mitteleuropäischen Mineralböden. 4. Aufl. Steinkopff. Dresden, 1957. — 3. Mihnev, V. J.: Rentgenometriceszkij opredelitel' mineralov. Goszgeoltekhizdat. Moskva, 1957. — 4. Pallmann, H., Frei, E., Hamdi, H.: Kolloid Z. 103. 111. 1943. Ref. in (3) Laatsch, W. 1957. — 5. Raman, E.: Bodenkunde, 3. Aufl. Springer, Berlin, 1911. — 6. Scheffer, F., Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Agrilkulturchemie und Bodenkunde. I. Teil. Enke. Stuttgart, 1956. — 7. Schroeder, D.: Neuere Methode zur Bestimmung der Tonminerale in Boden. Z. Pfl. Ernähr. Düng. 64. 209—216. 1954. — 8. Stefanovits, P.: Az agyagos rész vizsgálata jellemző talajtípusokban. Agrokémia és Talajtan. 8. 37—48. 1959. — 9. Stefanovits, P.: A magyarországi erdőtalajok genetikus-talajföldrajzi osztályozása. Agrokémia és Talajtan. 8. 163—184. 1959. — 10. Szűcs, L.: Gyors módszer a talajok kémiai clemzésére. Agrokémia és Talajtan. 7. 189—198. 1958.

Mineralogical analysis of the clay fractions of some characteristic types of brown wood soils

P. STEFANOVITS and G. BIDLÓ

The authors report the results of the analysis of brown wood soils from several regions of Hungary. They have established that in the clay fraction of soil samples derived from diverse localities the minerals appear dependent upon the parent rock. In the brown wood soils formed on loess, they found mostly illite. The brown wood soil formed on andesites exhibits the presence of montmorillonite besides illite, while in the shales of the Bükk Mountains, kaolinite is associated with illite. The analyses were accomplished by a rapid DTA method and by a Debye—Scherrer X-ray diffraction method. The chemical analysis of the individual cross-sections of the soils suggested the presence of podsolization and of degradation, too.

MŰSZERES VIZSGÁLATOK AZ ÁSVÁNYI ÖSSZETÉTEL MEGHATÁROZÁSÁRA

DR. TAKÁTS TIBOR

Összefoglalás: Ásványi nyersanyagok minősítésénél nagyon lényeges, hogy a kémiai összetételén kívül az ásványi összetételt is ismerjük. Az anyag viselkedése ugyanis a feldolgozás közben nagymértékben függ attól, hogy az anyag milyen ásványi összetevőkből áll és ezeknek egymáshoz képest milyen a mennyiségi aránya.

A közlemény ismerteti azokat a műszeres eljárásokat, melyek alkalmasak az ásványi alkotórészek meghatározására. Röviden tárgyalja a differenciális termoelektrometria, derivatográfia, dilatometria, mikroszkópia, röntgenográfia és infravörös spektrográfia lényegét és a vizsgálatok folytán nyert adatokból levonható következtetéseket. Minél több fajta műszert alkalmazunk a meghatározásoknál és minél több oldalról közelítjük meg a kérdést, annál pontosabb eredményekhez jutunk. Egyetlen műszer a legtrikább esetben tud olyan adatokat szolgáltatni, melyek alapján végleges megállapításokat tehetünk.

A szilikátipari nyersanyagok ásványi összetételének megállapítása rendkívül fontos feladat. Egyéb jellemző adatokon (vegyi összetétel, égethetőség, lágylási viszonyok stb.) kívül az ásványi összetétel nagymértékben megszabja az anyag viselkedését a feldolgozás közben. Ezért nagyon lényeges, hogy a nyersanyagról meg tudjuk állapítani részben azt, hogy milyen ásványi elegyrészeket tartalmaz, részben pedig azt, hogy ezek az elegyrészek az anyagban milyen mennyiségi arányban vannak jelen.

Az ásványi elegyrészek felismerésére és meghatározására különböző eljárásokat dolgoztak ki. A jelen esetben csak a műszeres vizsgálati eljárásokkal kívánunk röviden foglalkozni. Mint a gyakorlat igazolja, erre a célra az alábbi műszeres eljárásokat tudjuk a legeredményesebben alkalmazni: differenciális termoelektrometria, derivatográfia, dilatometria, mikroszkópia, röntgenográfia, infravörös spektrográfia.

A differenciális termoelektrometria (DTA) eljárásról magyar nyelven is nagyon jó irodalmi adatok állnak rendelkezésre. Az eljárás lényegéről dióhéjban az alábbiakat mondhatjuk.

Ha valamilyen anyagot melegítünk, a melegítés hatására benne hőtartalom-változások következnek be. Jól mérhető hőtartalom-változással jár az olvadás, a párolgás, nagyságrenddel kisebb hőtartalom-változás mérhető a polimorf átalakulások, vagy egyéb, szilárd halmazállapotban bekövetkező fizikai-kémiai folyamatok közben. Míg a nagyobb hatásokkal végbemenő változásokat felfűtési, ill. lehűlési görbék felvételével jól tudjuk követni, a kisebb hatásokkal járó változások mérésére ez az eljárás nem elég érzékeny. Erre a célra alkalmazzuk a differenciális termoelektrometriát. A vizsgálandó anyagot együtt hevítjük olyan összehasonlító anyaggal, melyben a szoba jövő hőmérséklet-tartományban sem endoterm, sem exoterm folyamat nem lép fel. Hevítés közben mind a vizsgálandó anyag, mind az összehasonlító anyag mindenkori hőmérsékletét termoelektrometria mérjük. A két termoelektrometria egymással szembe kapcsoljuk s az eredő áramot mérjük. Mindaddig, míg a vizsgálandó anyagban hőtartalom-változás nincs, a két anyag egyformán melegszik és így árammérő műszerünk (tükrös galvanométer) áramot nem mutat. Ha azonban a vizsgálandó anyagban valamilyen hőtermelő vagy hőnyelő folyamat megy végbe, árammérő műszerünk kitér. A műszer kitérését automatikusan rajzoló szerkezetre vihetjük át. A felrajzolt görbe — a szokásos kapcsolás esetén — endoterm folyamat regisztrálása közben lefelé, exoterm folyamat regisztrálása esetén pedig felfelé való kitérést mutat. A DTA-görbe kitérésait termikus csúcsoknak szokás nevezni.

A készülékek leírásával ezen a helyen nem foglalkozunk, erre vonatkozólag a DTA anketón elhangzott előadásokra hivatkozunk. Megemlítjük, hogy nálunk mindjobban elterjed a Kliburszky — Földváriné-féle „gyors” DTA készülék. A kemence kisméretű és hőkapacitása lehetővé teszi a gyors felfűtést. Szemben a szokásos másfélórás időtartammal, ezzel a kemencével 12—15 perc alatt el lehet érni az 1000°-os hőmérsékletet. Természetesen a lehűlés is sokkal kevesebb időt vesz igénybe. Mintatartó gyanánt platina hüvelyeket előnyös használni. A termikus görbét legcélszerűbben automatikus rajzoló-szerkezet segítségével nyerhetjük, vagy fotografikus úton rögzítjük az egymással szembekapcsolt termoelempár áramát.

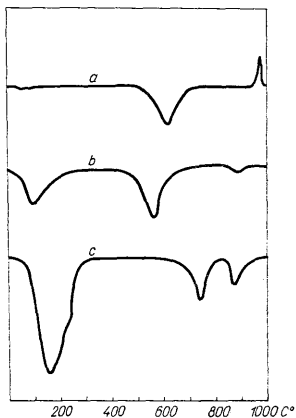
Egyes anyagok vizsgálatánál 1000°-nál nagyobb hőmérséklet elérésére is szükség van, nyersanyagok minőségi vizsgálatánál azonban az 1000°-ig terjedő vizsgálat legtöbbször kielégítő. Sorozat-mérések céljára olyan készülékeket is szerkesztettek, melyekben egyidejűleg több ismeretlen anyagot tudunk elhelyezni és így egy felfűtéssel egyszerre több görbét nyerhetünk.

A tiszta anyagok jellemző DTA-görbéi az irodalomban több helyen megtalálhatók. Így ismeretlen anyagunkat aránylag könnyen azonosíthatjuk (pl. kaolinit, illit, montmorillonit görbéje) (1. ábra). Bonyolult természetesen a helyzet akkor — és ez a leggyakoribb eset —, ha anyagunkban egyszerre több olyan alkotórész van, melyekben különböző hőfokokon játszódnak le endoterm vagy exoterm folyamatok. Ilyen esetben a különböző kitérések egymást zavarják, a csúcsok részben vagy egészben fedik egymást vagy alakjukat változtatják. Gyakorlat kérdése, hogy bonyolult esetben megfelelően ki tudjuk-e értékelni a DTA-görbét.

A kiértékelés megkönnyítésére különféle megoldásokat alkalmazhatunk. Pl. egy nagyobb endoterm kitérés 550° és 600° között a kvarc 573°-os kitérését teljesen elfedheti és így a kvarc jelenléte a görbéről nem ismerhető fel. Ebben az esetben úgy segítünk magunkon, hogy lehűlési görbét is készítünk. Lehűlés alkalmával a nem megfordítható reakciók (hőkozta disszociáció, vízeltávozás következtében beálló kristályrács-szétesés stb.) nem jelentkeznek a görbén, a kvarc reverzibilis $\alpha \rightleftharpoons \beta$ átalakulása azonban végbemegy és ez a reakció exoterm csúcs alakjában jelentkezik. Ha tehát ez a csúcs a lehűlési görbén megjelenik, anyagunk kvarcot is tartalmaz. Más esetben úgy tüntetjük el a zavaró kitéréseket, hogy a zavaró kitéréseket okozó anyagból megfelelő mennyiséget az összehasonlító mintába is keverünk (Földváriné — Kliburszky eljárása). A szükséges mennyiséget kísérlet-sorozattal állapítjuk meg. Ilyen módon sikerült kimutatni a bombolyi kaolinitban a nakritot dicket mellett.

Megfelelő és jól kiértékelhető DTA-görbék készítéséhez megfelelő gyakorlat szükséges.

A kitérések nagyságát, alakját és pontos helyzetét nagyon sok körülmény befolyásolja: a szemmagyság, a mintatartóban való tömörség, a felfűtési sebesség, a készülék konstrukciója stb. Mindenesetre fontos, hogy DTA-felvételeinket mindig ugyanazzal a



1. ábra. Kaolinit (a), illit (b), és montmorillonit (c) DTA-görbéi — Fig. 1. DTA-curves of kaolinite (a), illite (b), and montmorillonite (c).

készülékkel és teljesen egyforma körülmények között készítsük, hogy a külső körülmények okozta hatásokat kiküszöbölhessük.

A DTA-görbék alapján történő mennyiségi meghatározásokra is kidolgozott módszerek állnak rendelkezésre.

A derivatográf nevű műszert magyar mérnökök szerkesztették (P a u l i k F., P a u l i k J. és E r d e y I.). A következő négy görbe egyidejű automatikus felvételére alkalmas: hőmérsékleti görbe, DTA-görbe, termogravimetrikus (TG) görbe és derivált termogravimetrikus (DTG) görbe. A TG görbe nagyon érzékenyen jelez minden olyan reakciót, mely hevítés hatására bekövetkező súlyváltozással jár. A DTG görbe a kitéréseket még jobban kihangsúlyozza és szemléltetendő teszi, amennyiben a súlyváltozás sebességéről ad felvilágosítást. A DTA és DTG görbék egyidejű felvétele megbízható kiértékelést tesz lehetővé és kiküszöböli azokat a nehézségeket, melyek akkor szoktak mutatkozni, amikor a DTA-görbét és a DTG-görbét külön-külön készülékkel határozzuk meg. Többek között ugyanis pl. a felfűtési sebességet sohasem tudjuk két különböző készülék esetében olyan pontosan összehangolni, hogy a kiértékelésnél zavarok vagy pontatlanságok ne mutatkoznának.

Súlycsökkenést vagy súlynövekedést leggyakrabban az alábbi folyamatok okozhatnak:

1. kémiailag nem kötött víz eltávozása;
2. kémiailag kötött víz eltávozása;
3. gázleadással (CO₂, SO₃ stb.) járó reakciók;
4. oxidációs folyamatok;
5. OH gyökök leszakadása.

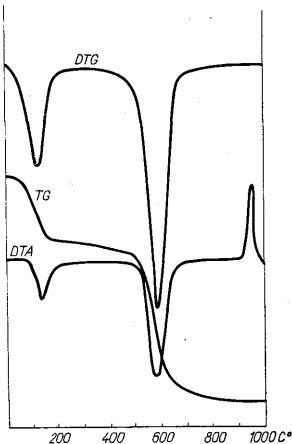
A derivatográfós görbék alapján könnyebben tudunk értelmezni, illetőleg ellenőrizni olyan folyamatokat, melyek hőtartalom-változással járnak és a DTA-görbén endoterm vagy exoterm kitérés alakjában jelentkeznek. Ha pl. egyik DTA-csúcsról feltételezzük, hogy víz vagy gáz eltávozása okozza, ezt a TG-görbével könnyen ellenőrizhetjük, mert ebben az esetben a TG-görbe súlyvesztéssel jelez. Ha ez az eset nem áll fenn, akkor a DTA-görbén mutatkozó csúcsot másként kell értelmeznünk, pl. szerkezeti átrendezéssel.

Példaképpen bemutatjuk egy szegilongi kaolin-minta (2. ábra) és egy komlóskai montmorillonit-minta (3. ábra) TG- és DTG-görbéit.

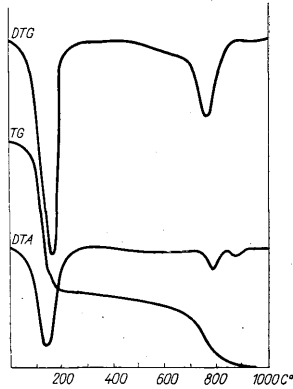
A kaolinról készült DTG-görbe első csúcsát (a TG-görbe első lépcsőjét) 100° körül az adszorbeált víz eltávozása okozza. Ez a minta hallosítos jellegére utal. A szerkezeti víz eltávozását jelzi a 600° előtt megfigyelhető csúcs, illetőleg TG-lépcső. A DTA-görbén 950°-on mutatkozó exoterm csúcs a súlyváltozási görbéken nem jelentkezik, ezen a hőfokon tehát súlyvesztéssel nem járó átkristályosodás zajlik le. A montmorillonit DTG-görbéjén 100° és 200° között mutatkozó nagy kitérés, illetőleg a TG-görbe erős legörbülése az adszorbeált nagy mennyiségű víz eltávozásának a következménye, a 700° és 800° közötti súlyvesztés a szerkezeti víz eltávozását jelzi. A súlyváltozási görbéken több effektus nem észlelhető, amiből az következtethető, hogy a montmorillonitok DTA-görbéjén 900° körül megjelenő endoterm csúcs nem víztartalom eltávozásából, ill. OH-gyökök lekapcsolásából származik.

Az agyagok ásványi összetételére nagyon jellemző adatokat nyerhetünk úgy is, hogy hőokozta tágulási viszonyait tanulmányozzuk. A tágulás mérését dilatometria végezzük. A dilatometria már régóta használt módszer, de a mérőműszerek mind jobban és jobban tökéletesednek. Korszerű műszerek optikai berendezéssel működnek és a dilatációs görbét a hőmérséklet függvényében automatikusan rajzolják. Hazánk-

ban a Bollenrath-féle és a Chevenard-féle készülékek a legelterjedtebbek. A Bollenrath-féle készüléknél a mérésre kerülő mintadarabot egyik végén zárt kvarccső megfelelő nyílásába helyezzük. Amennyiben összehasonlító mérést végzünk, az összehasonlító standard anyagot, mely a használt hőmérsékleti tartományban nem mutat szerkezeti változást, egy párhuzamosan elhelyezkedő ugyanilyen kvarccsőbe tesszük.



2. ábra. Kaolin derivatogramja
Fig. 2. Derivatogram of kaolin



3. ábra. Montmorillonit derivatogramja
Fig. 3. Derivatogram of montmorillonit

A mintatartó kvarccsőekre húzzák rá a sínen elmozgatható kemencét. Amennyiben a mintadarab két vége nem lenne egymással párhuzamos, ennek kiegyenlítésére kétoldalt megfelelően csiszolt közbülső kvarc darabkákat alkalmazunk. Ezeknek a közvetítésével támaszkodik a mintadarab egyik végével a kvarccső beforrasztott végéhez, másik végével egy — az előbb említettnél sokkal kisebb átmérőjű — kvarccsővecskéhez, mely utóbbi a mintadarab tágulását optikai rendszerre viszi át. Megfelelő szűkítő nyílásokon átengedett fényforrás képe a fényérzékeny papíron fénypont alakjában jelentkezik. A fénypont a mintadarab tágulása-zsugorodása folytán függőleges irányban elmozdul. Az elmozdulás nagysága az eredeti hosszváltozás kétszázszorosa (ez szükség szerint négyszázszorosa, sőt nyolcszázszorosa is fokozható). A fénypont vízszintes elmozdulását az összehasonlító standard anyag hosszváltozása irányítja, mely a hőmérséklet függvényében ismeretes. A készülékkel abszolút mérést is végezhetünk úgy, hogy összehasonlító anyagot nem alkalmazunk, hanem csak egy mintatartó kvarccsövet használunk és ebbe helyezzük a vizsgálatra kerülő mintát. Ennek hosszváltozása folytán a fénypont függőleges irányban változtatja helyzetét. A fénypont vízszintes elmozdulását, mely a hőmérséklet számszerű változását jelzi, úgy érjük el, hogy a hőmérséklet mérésre szolgáló pallaplat termoelem áramát tükrös galvanométerbe vezetjük s a galvanométer tükrét a fényugár útjába állítjuk. A hőmérsékletet egyidejűleg megfelelően kalibrált műszeren leolvassuk. Az elérhető legmagasabb hőmérséklet 1100° . Szükség esetén a mérést tetszésszerű gáztérben, illetőleg vákuumban is elvégezhetjük.

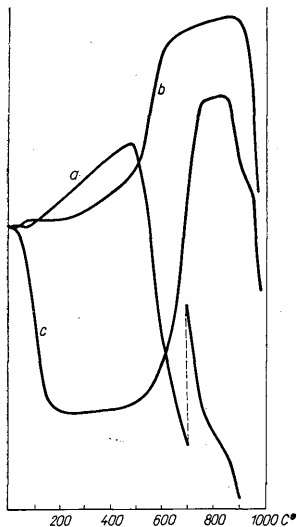
A Chevenard-féle készülék ugyancsak fotografikus úton regisztrálja a kiterjedési görbét, ellenőrzött atmoszférában történő mérést tesz lehetővé, összehasonlító anyaggal dolgozik s nagy előnye fent említett készülékkel szemben, hogy automatikus

programszabályzó berendezése van. Hátránya viszont, hogy a görbét nem derékszögű koordináta-rendszerben rajzolja és a szokásos százalékos kiterjedési görbét a regisztrált adatokból számítás útján kell megszerkeszteni.

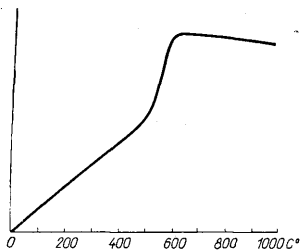
A mintadarab elkészítése kivágással vagy csiszolással történik, laza összeállású vagy porszerű anyagok esetében pedig sajtólással. A sajtóláshoz szükséges nyomás anyagonként változik, általában 400 kg/cm².

A 4. ábrán a három fő agyagásvány, az 5. ábrán kvarchomok jellegzetes dilatációs felvételeit láthatjuk. Több agyagásványt tartalmazó anyag esetében a dilatogramok összetettek lesznek és kiértékelésük bonyolulttá válhat.

Dilatométerrel a polimorf átalakulások könnyen követhetők. A hőtágulási görbék alakjából esetenként a kristályos szerkezet hibáira, vagy egyes ionok elhelyezkedésére is követ-



4. ábra. Kaolinit (a), illit (b) és montmorillonit (c) dilatogramja — Fig. 4. Dilatogram of kaolinite (a), illite (b), and montmorillonite (c)



5. ábra. Kvarchomok dilatogramja — Fig. 5. Dilatogram of quartz sand

ketethetünk. A dilatogramok érzékenyen jelzik a kristályos szerkezet melegítés hatására bekövetkező összeomlását, vagy egyéb strukturális változásokat is.

A közönséges fénymikroszkóp nagy segítséget nyújthat az ásványi összetétel vizsgálatánál. Ha anyagunk elegendő nagy kristályszemcséket tartalmaz, a különböző kristályfázisok felismerése nem okoz nehézséget. Vékonycsiszolatban meg tudjuk határozni a szemcsék alakját, hasadási irányokat, ikerképződést, zónás felépítést, kioltási viszonyokat, törésmutatókat stb. Integrációs asztal segítségével az egyes összetevők százalékos mennyiségét is ki tudjuk mérni.

Az integrációs asztal olyan berendezés, melynek segítségével a tárgyat egyirányban hat különböző — finom beosztású — csavarral tudjuk elmozdítani. Minden csavarnak más-más kristályos fázis felel meg. Egy-egy csiszolaton több irányban végighaladva megbízható százalékos adatokhoz juthatunk. Laza kőzetekről is készíthetünk vékonycsiszolatokat úgy, hogy a kőzetet csiszolat-készítés előtt kanadabalzsammal vagy valamilyen alkalmas műgyantával itatjuk át. Agyagos kőzetben is szoktak előfordulni megfigyelésre alkalmas nagyságú kristályszemek, sokszor azonban a szemnagyság már annyira kicsi, hogy az anizotrópián kívül már csak a törésmutató meghatározására van mód. Nagyon alkalmas a mikroszkópos megfigyelés az üveges fázis mennyiségi kimérésére.

Kolloidális szemmagysággal rendelkező kristálykák meghatározása fénymikroszkóppal már nem lehetséges. Ilyen szemmagyság esetén elektronmikroszkópos vizsgálatokkal tudunk célunkhoz közelebb jutni. Az elektronmikroszkóp segítségével meg tudjuk határozni a szubmikroszkópos szemecskék alakját, méretét és a szemecskék eredeti elhelyezkedését. Fontos feladat természetesen az anyag megfelelő diszpergálása, mert aggregátumok a vizsgálatra nem alkalmasak. A tárgytartó kollódium vagy műanyag hártáival (100–150 Å) bevont fémrostély. Az elektrolitban diszpergált anyagot a hártáira felcseppentjük és a felesleget leszívjuk. Beszárítás után a preparátum vizsgálatra kész, szükség esetén felvétel készíthető róla. Szokásos módszer a szemecskéknek fémgőzzel történő árnyékolása. Ez részben a képet plasztikusabbá teszi, részben pedig módot ad a vastagság meghatározására. Az eredeti kőzetet úgy vizsgáljuk, hogy vagy vékony lenyomatot (replika) készítünk a felületéről műanyag vagy rágőzölt szénréteg segítségével, vagy polimerizálódó műanyagba ágyazva vékony metszetet (200–250 Å) készítünk belőle.

Példaképpen megemlítjük, hogy elektronmikroszkópban a kaolinit kristálykái szép hatszögletes, határozott körvonalú alakban jelennek meg abban az esetben, ha a kristályok épek. A halloysit „csöves” kristálykái nagyon jellemzőek és jól felismerhetők.

A jelenlevő ásványos elegrészek felismerését nagymértékben elősegítik a finomszerkezetre irányuló röntgenvizsgálatok. Kvalitatív vizsgálatok esetén erre a célra egyszerű Debye – Scherrer-féle felvételeket szoktunk készíteni. A nyert diagramot ismert szerkezetű anyag diagramjával hasonlítjuk össze s így állapítjuk meg az azonosságot. A röntgenvizsgálatok előnyössége kidomborodik, ha meggondoljuk részben azt, hogy a felvételek készítéséhez por alakú mintát használunk s agyagaink úgy is csak apró szemű kristályhalmazok alakjában állnak rendelkezésre, másrészt azt, hogy egy-egy felvételhez századgrammnyi, szükség esetén néhány milligrammnyi anyag elegendő.

A finom porrá tört anyagot monochromás röntgensugarak útjába állítjuk. Tekintettel arra, hogy a finom kristályporban mindenféle kristálytani orientáció előfordul, azok a sugarak, melyek eleget tesznek a Bragg-féle egyenletnek ($n\lambda = 2d\sin\theta$) kúpok alakjában reflettálódnak. Ezek a kúpok a preparátumot körülvevő filmet vonalakban metszik (6. ábra). Az egyes vonalpároknak a középponttól számított helyzete, valamint intenzitásuk jellemző az egyes kristályfajtákra.



6. ábra. Röntgen pordiagram – Fig. 6. X-ray dust patterns

A preparátum elkészítése úgy történik, hogy az anyagból 0,1–0,3 mm átmérőjű, 10–15 mm hosszú henger alakot készítünk, mégpedig úgy, hogy a finom porrá tört anyagot vékony falú röntgenamorf anyagból készült kapillárisba töltjük, vagy megfelelő kötőanyaggal palcikává formázzuk. Felvétel közben a preparátumot forgatjuk, hogy ezzel is növeljük az interferenciát adó kristályok számát.

A Debye – Scherrer-féle porfelvételi eljáráshoz leggyakrabban a Cu vagy Fe antikatódok K_{α} sugarait használjuk, a β sugarakat megfelelő szűrővel visszatartva. Azt, hogy adott esetben milyen K-sugárzást használunk, elsősorban az anyag kémiai összetétele határozza meg: nem szabad ugyanis olyan sugárzást használni, mely a vizsgálandó anyagot magát is sugárzásra gerjeszti. Pl. vastartalmú anyagokhoz hosszabb hullámhosszúságú, FeK_{α} röntgensugarakat használunk, nem pedig a rövidebb CuK_{α} sugarakat. A kiválasztásnál a kristály rácsállandója is szerepet játszik: nagy rácsállandójú anyagok nagy hullámhosszúságú sugarakat kívánnak.

A felvevő kamra rádiuszát is helyesen kell megválasztanunk: kis rácsállandójú és egyszerű felépítésű anyagoknál jól megfelel az olyan kamra, melynek átmérője 57,2 mm, mert ebben az esetben a pordiagram szimmetrikus vonalainak milliméterben lemért távol-

sága a kétszeres hajlásszögnek felel meg fokokban. Nagy rácsállandójú, vagy polikristályos anyagokhoz kétszer ilyen nagy átmérőjű felvevő-kamrát előnyös használni, ilyenkor az egymáshoz tartozó interferencia-vonalak közti távolság mm-ben kifejezve a négyszeres hajlásszöget adja. A kamra átmérőjének növelése mindenestre együtt jár az expozíciós idő megnövekedésével. Normál kamrával agyagásványokat tartalmazó minta — a használt sugárzástól, az interferenciát előidéző kristály minőségétől és az elektromos adatoktól függően — átlagban 2–8 óras expozíciós időt kíván, kétszer akkora méretű kamrát használva négyszer ennyit. A rácsállandó értékét (d) a fentemlített egyenletből

$$\lambda = 2d \sin \vartheta$$

számítjuk, miután a ϑ hajlásszöget fenti módon a filmen kimértük. λ értéke CuK_α sugárzás esetében $1,54 \text{ \AA}$, FeK_α sugárzás esetében pedig $1,93 \text{ \AA}$.

A röntgenfelvétellel nyert interferencia-vonalak különböző tulajdonságai lehetővé teszik, hogy az anyag kristályos állapotára következtethessünk. Így pl. a reflexiók vonalai egyenes fedekedés helyett pontsorokból állhatnak, a vonalak feltűnően szélesedhetnek vagy elmosódhatnak, vagy intenzitásuk — különösen a nagy hajlásszögű reflexiók esetében — az alapfeketedés egyidejű erősödése mellett anomálishan gyengülhet. Ha a preparátumot felvétel közben nem forgatjuk, a poridiagram reflexiói egyes interferencia-pontok alakjában jelenhetnek meg. Ebből általánosságban az következik, hogy a közepes kristály-nagyság 1μ felett van. 10μ és 100μ közötti szemnagyságnál már nagyon durva pontok jelentkeznek. Így módunk van a kristálynagyságot becsülni. Polikristályos anyagok esetében (ha a preparátumot nem forgatjuk) gyakran előfordul, hogy egyik összetevő reflexiói pontsor alakjában jelentkeznek (pl. kvarc), a másik összetevő reflexiói pedig összefüggő vonalakat adnak (pl. finomszemű agyagásvány). Tú alakú vagy pikkelyes kifejlődésű kristály hosszirányban nagy, keresztirányban kis interferenciapontot ad. A normális belső felépítésű kristály reflexiói élesek, jól elhatároltak. Az interferencia-foltok periferikus elszélesedése zavart felépítésű kristályra utal. A reflexiók radiálisan elszélesednek, ha az átlagos szemnagyság $0,1 \mu$ alatt van. Ugyanilyen elszélesedést okozhatnak a kristályrácsban fellépő zavarok (rácshibák) is. Tú alakú, vagy leveles habitusú kristályoknál előfordulhat, hogy a reflexiók egy része kiszélesedik, más része éles. Ez azt jelenti, hogy a kristályok egyik irányban 1μ alatti kiterjedésűek, más irányban 1μ -t meghaladja a nagyságuk. A reflexek kiszélesedése ugyanis fordítottan arányos az egymás mögött fekvő síkhálók számával. A reflexiók intenzitása is változhat. Ha olyan vonalintenzitás-csökkenést találunk, mely annál nagyobb mérvű, minél nagyobb a hajlásszög, ez azt jelenti, hogy a hozzájuk tartozó kristályok szabálytalan rácstorzulást szenvedtek. Ha az interferencia-vonalak csökkenése minden hajlásszögnél egyformán észlelhető, akkor anyagunk csak részben kristályos, részben pedig amorf.

Röntgenfelvételek készítéséhez újabban mind jobban és jobban elterjed a diffrakto-méter használata. A preparátumról érkező reflexiókat Geiger — Müller számlálócső segítségével regisztráljuk. A számlálócső természetesen kétszer akkora sebességgel forog a preparátum körül, mint maga a preparátum. A reflexiók pontos helyzetét, valamint erősségét automatikus rajzolószerkezet rögzíti. Ezen a módon nagyon jól kezelhető és könnyen összehasonlítható diagramokat nyerhetünk.

A röntgenfelvételeket kvantitatív meghatározásra is fel lehet használni. Erre a célra mesterséges keverékeket kell készíteni, olyan „belső standard”-et alkalmazva, melynek reflexiói a vizsgált anyag reflexióival nem esnek össze. Ismert koncentrációkkal kalibrációs görbét szerkesztünk úgy, hogy a két anyag reflexióiból egy vagy két jellemző vonalpár intenzitásvizonyát felmérjük a koncentráció függvényében. Mérés alkalmával ebből a kalibrációs göréből olvassuk le az ismeretlen anyag mennyiségét.

Az infravörös spektroszkópia szintén nagy segítségünkre lehet egyes ásványok felismerésében. Egyes molekuláris csoportoknak ugyanis (pl. CO_2 , SO_4 , SiO_4 , OH stb.), jellegzetes infravörös spektruma van és az abszorpciós görbékben könnyen felismerhetők. Ezeknek a molekulacsoportoknak jelenlétéből vagy hiányából következtethetünk bizonyos ásványok vagy ásványmódosulatok jelenlétére.

Az infravörös hullámok a látható színekép vörös szélétől a nagyobb hullámhosszúságok felé helyezkednek el kb. 8 oktávon át. Hullámhosszúságuk $0,8 \mu\text{-től}$ $400 \text{ m}\mu\text{-ig}$ terjed.

Az infravörös spektroszkópiában a leginkább vizsgált hullámhosszúság-sáv a közeli infravörös vagy alapvibrációs tartomány $2,5 \mu\text{-től}$ $25 \mu\text{-ig}$, vagyis a szokásos hullámszámban kifejezve: $4000 \text{ cm}^{-1}\text{-től}$ $400 \text{ cm}^{-1}\text{-ig}$. A legjellegzetesebb és ásványtani szempontból legértékesebb spektrumok területe még szűkebb: ezeket főleg a 600 cm^{-1} és 1600 cm^{-1} közötti hullámsávban találjuk.

Amíg az ultrabolya spektroszkópia, mellyel egyes atomok, illetőleg ionok jelenlétét tudjuk kimutatni, az atomok belsejében lejátszódó folyamatok hatásának vizsgálatára épül, az infravörös spektroszkópia a molekuláris rezgésekkel kapcsolatos spektrumokkal foglalkozik. A molekuláris rezgések az atomoknak egymáshoz viszonyított periodikus elmozdulását eredményezik, egyidejű változást okozva az interatomos távolságban. Azok a mozgások, melyeket a dipolus momentum változása kísér, az elektromágneses spektrum infravörös tartományában abszorpciót hoznak létre. Ezeket infravörös „aktív” rezgéseknek nevezzük. Szimmetrikus molekuláris rezgések, melyek nem kapcsolatosak a dipolus momentum változásával, nem abszorbeálódnak az infravörös spektrumban. Ezek az infravörös „inaktív” rezgések.

Valamilyen sugárzásnak csak azok a frekvenciái abszorbeálódnak, melyek egybeesnek a rezgésfrekvenciával. Ebből az következik, hogy abszorpciós spektrumot csak monochromatikus sugárzással nyerhetünk.

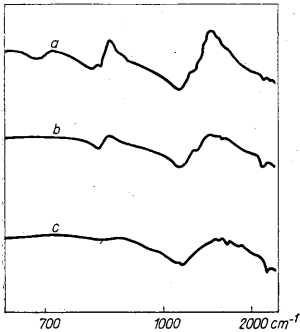
Messze vezetne, ha a világszerte alkalmazott különböző típusú műszereket ismeretnénk. Tájékozódás céljából megemlítjük, hogy az infravörös spektroszkópiában használt korszerű műszerek rendszerint prizmás szerkezetűek, autokollimációs berendezésűek, de szerkezetkutatási célokra használnak optikai ráccsal működő készüléket is.

Korszerű műszerekben a megfelelő fényforrás sugárzását két részre bontják, egyik sugár a vizsgálandó anyagon halad át, a másik sugár mint összehasonlító sugár szerepel. A prizmát leginkább kősóból, vagy káliumbromidból készítik. A felfogó készülék platina-huzalos bolométer vagy fotoelektromos berendezés. Az abszorpciós görbéket automatikus írószerkezet rajzolja.

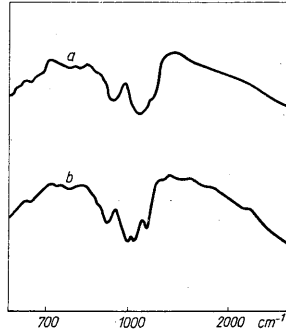
A minta előkészítése úgy történik, hogy kb. 5 mg -nyi anyagot finom porrá törünk, majd parafinolajjal keverve pépet készítünk belőle és ezt vékonyan felkenjük a kősóból készült mintatartóra, illetőleg behelyezzük egy kősóból vagy káliumbromidból készült küvetta. Sajtolással is előállíthatók a preparátumok. A parafinolaj használata előnyös, mert kevés és viszonylag éles abszorpciós sávja van és e sávok rendszerint nem esnek össze ásványspektrumokkal. Montmorillonit esetében nem használható a parafinolaj, mert a montmorillonit aggregátumokat képez. Ebben az esetben a diszpergálást vízben végezzük.

Valamilyen ismeretlen anyag minőségét éppen úgy, mint a DTA-val, az infravörös spektroszkóppal is összehasonlító módszerrel állapítjuk meg. Ismert és lehetőleg szennyezésmentes anyagokból összehasonlítás céljára felvételeket készítünk és az ismeretlen anyagról készült felvételt ezekkel hasonlítjuk össze. Több anyag egyidejű jelenléte esetén a görbék összetettek lesznek és kiértékelésüknél ugyanolyan nehézségek mutatkoznak, mint az összetett DTA-görbék kiértékelésénél.

Néhány gyakorlati adatot említünk: A kvarc, krisztobalit és opál infravörös abszorpciós spektrumát láthatjuk a 7. ábrán. A krisztobalit a kvarctól a 790 cm^{-1} körüli abszorpciós sávok alapján különböztethető meg: a kvarc színképében megjelenő 778 és 796 cm^{-1} -nél mutatkozó kettős csúcs helyén a krisztobalitinál csak egy sáv jelenik meg 791 cm^{-1} -nél. A kvarc színképében található 695 cm^{-1} -nél levő abszorpció a krisztobalitinál nem mutatkozik. Az 1085 cm^{-1} -es sáv mindkét ásvány színképében azonos megjele-



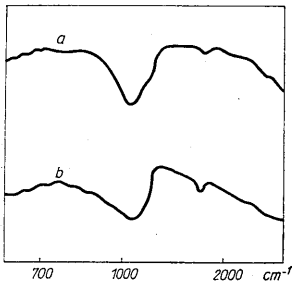
7. ábra. Kvarc (a), krisztobalit (b) és opál (c) infravörös abszorpciós színképe – Fig. 7. Infrared absorption spectrum of quartz (a), cristobalite (b), and opal (c)



8. ábra. Kaolinit (a), és dickit (b) infravörös abszorpciós színképe – Fig. 8. Infrared absorption spectrum of kaolinite (a), and dickite (b)

nésű. Kis intenzitású, de jellegzetes csúcs mutatkozik 1170 , ill. 1200 cm^{-1} -nél. Az 1500 cm^{-1} hullámszám feletti kitéréseket parafinolaj, illetőleg vízgőz okozza. Az opál spektruma egészen kis abszorpciót mutat 760 és 840 cm^{-1} között és egy erőteljesebb elnyelési sávot 1080 és 1100 cm^{-1} között.

Kaolinit és dickit infravörös színképét mutatja a 8. ábra. Az elnyelési sávok nagyjából ugyanazokon a helyeken jelennek meg, de intenzitásukban szembetűnő különbség figyelhető meg. A 3500 cm^{-1} körüli abszorpció OH-rezgésekre jellemző. Az illit és montmorillonit infravörös spektrumát a 9. ábra tünteti fel.



9. ábra. Illit (a) és montmorillonit (b) infravörös abszorpciós színképe – Fig. 9. Infrared absorption spectrum of illite (a), and montmorillonite (b)

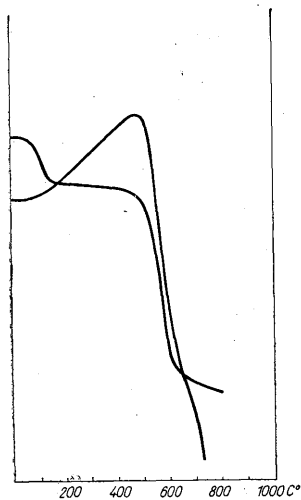
Az illit és montmorillonit infravörös spektrumát a 9. ábra tünteti fel. A montmorillonit 1650 cm^{-1} -es sávja abszorbeált vizet jelez. Az illit görbéje teljes hasonlóságot mutat a montmorillonitéhoz. Ez nem meglepő, mert a két ásvány szerkezeti felépítése – a kálium szerepétől eltekintve – az atomcsoportok egymáshoz viszonyított kapcsolódása szempontjából azonos.

Az infravörös spektroszkópiával kapcsolatban megemlítjük Augustinik megállapításait, aki kimutatta, hogy egyes kötéseket, mint pl. Si—O—Si, Si—O—Al, Si—O—Me, infravörös abszorpciót okoznak már akkor is, mielőtt stabil kristályfázisokba rendeződnek. Ezeket a kötéseket Augustinik

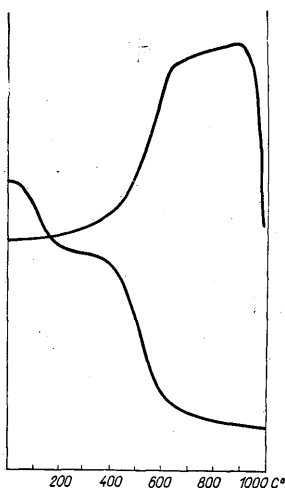
„előmagoknak” nevezi. Tekintettel arra, hogy jelen esetben nem határfelületekkel elválasztott stabil kristályfázisokról van szó, ezek a kötések sem röntgenográfiai úton, sem más műszerrel nem figyelhetők meg, egyedül infravörös spektroszkóppal.

*

A felsorolt műszeres vizsgálati módszerek alkalmasak arra, hogy anyagok ásványi összetételét kutassuk. Meghatározásunk természetesen annál pontosabb lesz, minél több



10. ábra. Kaolinit hőtágulási és TG-görbéje
Fig. 10. Curves of thermal expansion and TG of kaolinite



11. ábra. Illit hőtágulási és TG-görbéje
Fig. 11. Curves of thermal expansion and TG of illite

vizsgálatot tudunk elvégezni. A DTA-vizsgálatokat pl. jól kiegészítik a dilatometrikus vizsgálatok, mert előfordulhat, hogy bizonyos térfogatváltozások nem járnak hőhatással, vagy fordítva. A kristályrács összeomlása sem jelenti az összes víztartalom távozását vagy a végleges zsugorodás kezdetét. Példát mutatnak erre a kaolinit és illit dilatogramjai és TG-görbéi. Míg a kaolinit hőtágulási görbéje nagyjából párhuzamosan halad a kaolinit termogravimetriás görbéjével (10. ábra), az illit vízvesztési görbéje egészen más lefutású, mint hőtágulási görbéje (11. ábra). A kaolinit 13,5 % vizet tartalmaz, de már 500 fok felett erőteljesen zsugorodik. Ezzel szemben az illit csak 6–6,5 % vizet tartalmaz, mégis erősen érvényesül a víz expanzív hatása és az illit hő hatására sokkal nagyobb kiterjedést mutat, mint a kaolinit és csak 900 fok felett kezd zsugorodni. Ennek a jelenségnek az a magyarázata, hogy a kaolinit kristályrácsa már 500° és 600° között meg bomlik, az illité viszont csak 900° felett. Magában a vízvesztési görbe tehát nem alkalmas az expanzív hatások megítélésére, a dilatométeres görbével együttesen azonban értékes következtetésekre ad alkalmat.

Fentiekből azt a tanulságot vonhatjuk le az ásványi összetétel meghatározására vonatkozólag, hogy minél több fajta műszer áll rendelkezésünkre és minél több oldalról közelítjük meg a kérdést, annál pontosabb eredményekhez jutunk. Egyetlen műszer a legtrikább esetben tud olyan adatokat szolgáltatni, melyeknek alapján megnyugtató megállapításokat tehetünk.

A felsorolt műszeres vizsgálati eljárásoknak kiterjedt irodalma van. Az alábbi irodalmi jegyzékben csak néhány könnyebben hozzáférhető munkát sorolunk fel.

IRODALOM — REFERENCES

1. Lehmann, H.: Die Differenzialthermoanalyse. Beiheft der Tonindustriezeitung, 1. 1954. —
2. Mackenzie, R. C.: The differential thermal investigation of clays. London, 1957. — 3. Smothers, W. J. — Yao Chiang, M. S.: Differential thermal analysis, theory and practice. New York, 1958. —
4. Földváriné-Vogl, M.: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban. Budapest, 1958. — 5. Erdey, L. — Paulik, F.: Differenciáltermogravimetria. M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 7. 1955. p. 55-90. — 6. Paulik, F. — Erdey, L.: Der Derivatograph. Z. anal. Chem. 160. 1958. No. 4. p. 141-152. — 7. Bollenrath, F.: Ein neues optisches Dilatometer. Z. Metallkunde 1933. H. 7., 1934. H. 3. — 8. Chevenard, P. A.: Analyse dilatometrique des materiaux. Dunod, 1929. — 9. Rittgen, A.: Das Dilatometer und seine Anwendung in der keramischen Industrie. Ber. DKG 29. 1953, p. 143-158. — 10. Takáts, T. — Fehérné, R. M.: Dilatométes vizsgálatok a szilikátiparban. Építőanyag 12. 1960. p. 425-435. — 11. Takáts, T. — Borosné, O. M.: Termikus vizsgálatok szilikátipari anyagokon. Építőanyag 14. 1962. p. 16-27. — 12. Brindley, G. W.: X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London-1951. — 13. Brandenberger, E.: Röntgenographisch-analytische Chemie. Basel, 1945. — 14. Glaser, W.: Grundlagen der Elektronenoptik. Wien, 1953. — 15. Liesegang, R. E.: Elektron: microscope in Flüge. Handb. der Physik Bd. 33. Berlin, 1956. — 16. Adler, H. H. — Kerr, P. F.: Infrared spectra of reference clay minerals. Am. Petrol. Inst. Project 49. No. 8. p. 1-141.

Instrumental studies for determination of the mineralogic composition

DR. T. TAKÁTS

In order to determine the qualities of mineral products it is important to know besides their chemical also their mineralogical composition. The behaviour of the material during treatment is dependent on its mineral constituents and the quantitative ratio of these components.

The paper gives a description of the instrumental methods suitable for determination of the mineralogic constituents. The principles of differential thermal analyses, derivatography, microscopy and infrared spectrography are briefly discussed, and the conclusions which can be drawn from the data yielded by the above methods are set forth. The more different instruments are applied and the more multilateral approaches to the question are used, the more exact will be the results obtained. A single instrument rarely yields data permitting to draw definitive conclusions.

A MÁD MELLETTI ISTEN-HEGY KAOLINOS KÖZETÉNEK ÁSVÁNYKÖZETTANI VIZSGÁLATA FINOMKERÁMIAI SZEMPONTBÓL

Dr. KISS LAJOS

(V-VI. táblával)

Összefoglalás: Az istenhegyi kaolinos kőzet magasabb szintekről lemosódott és melegvízi medencében, periódikusan váltakozó szedimentációs körülmények között felhalmozódott, kaolinosan mállott riolittufa átmosott reziduuma.

Az 5-6 méteres vastagságot meghaladó limnokvarcit fedőréteg alatti kaolinos telepösszetben szín, konzisztencia és szennyezettség szerint makroszkóposan 5-féle kőzet-típus különböztethető meg. Valamennyi kőzet típus anyaga vízben szétázik és azok 74-94%-át <60 mikron, illetőleg 20-22%-át <2 mikron átmérőjű szemcsék képezik.

A telepösszet anyagának 80%-a finomkerámiai szempontból hasznosíthatónak látszik. A hasznosítható kőzetek kb. 28% agyagásványt (kaolinitet két generációban és kevés illitet), kb. 64% pirogén és limnogén kvarcot és kalcedont, kb. 8% egyéb ásványt (hematit, goethit, limonit, adular) tartalmaznak.

Hidrociklonozással nyert <18 mikronos szemcséket tartalmazó - frakciókban a kaolinit feldúsul és a Fe_2O_3 -tartalom csökken.

A kőzet ásványi összetétele dilatométeres vizsgálattal kielégítő pontossággal kiszámítható.

A kőzet <18 mikronos szemcséket tartalmazó frakciójának vizes szuszpenziója, Na_2CO_3 peptizátor alkalmazásával, 8-9 pH értéknél éri el a legkedvezőbb folyási sebességet. Az aránylag nagy kationadszorpciós T-érték a kőzet kevés illittartalmával és a benne levő nagy fajlagos felületű rostos kalcedon és limnogén kvarcszemcsékkel magyarázható.

Kégetéskor az anyag zsugorodása a kvarctartalom növekedésével csökken. Három kőzet típus próbadarabjai fehérre, két kőzet típusé pedig a nagyobb vasoxid-tartalom miatt vöröses színre éget ki. Égetés után porózus, matt fényű és formátartó anyag keletkezik. Az égetés folyamán keletkező krisztobalit kedvezőtlen hatású. Egy kőzet típus kivételével valamennyi kőzet tűzálló. Az eredeti kőzetek tűzállósága 26-27 SK, a <18 mikronos szemcséket tartalmazó frakciók valamivel tűzállóbbak: 29/30 SK.

Mádtól nyugatra elhelyezkedő szarmata-kori vastag tavi üledék között nagy kiterjedésű műrevaló bentonit- és kaolinit-telepek vannak. Ennek a területnek a déli részén van az istenhegyi kaolinelőfordulás.

Az istenhegyi kaolinos kőzetet finomkerámiai célra a múltban már bányászták. A mindegyre vastagabbá váló kvarcittakaró kedvezőtlen dőlési viszonyai miatt a bányászás félbemaradt.

A Szerencsi-öbölben előirányzott széles körű földtani kutatás indokoltá tette az istenhegyi kaolinos kőzet tüzetes vizsgálatát, amelyet az Építőanyagipari Központi Kutató Intézet Analitikai és Mineralógiai Osztályán végeztünk el.

Öt méter vastagságot meghaladó, növényi maradványokban gazdag, melegvízből kicsapódott limnokvarcit-réteg alatt helyezkedik el az agyagos tavi üledék (1. ábra). A tavi üledék anyagát a magasabb szintekről ideszállított finom törmelék alkotja. A leülepedett anyag tekintélyes része a magasabb szintek kaolinosan mállott riolittufájának kaolintartalmú iszapjából keletkezett. Az üledék másik része kollidációs kova kicsapódásának köszönhető. A szállított anyag mennyisége és minősége, valamint a leülepedési időszak viszonyai időnként változtak. Erről tanúskodik a telepösszet rétegezettsége és a rétegek változó minősége.

Az Isten-hegyen levő egykor kvarcittánya talpába 9 méter mély kutató aknákat mélyítették. Ennek a II. számú aknának M á t y á s E. üzemi geológus által készített szelvényrajzát a 2. ábra szemlélteti.

Az akna szájától 5 méter mélyen a zsírosfénnyű, elkovásodott növényi maradványokat tartalmazó limnokvarcit alatt érték el a kaolinos telepét. Kőzetei színük és konzisztenciájuk szerint makroszkóposan 5 csoportba sorolhatók:



1. ábra. Mintagyűjtés az istenhegyi II. sz. aknából – Fig. 1.
Prélevements dans le puits II. d'Istenhegy

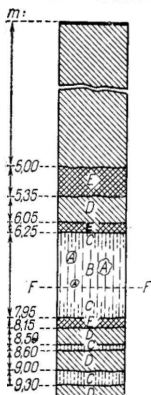
„Ih. A” – típus: Fehér, vasas szennyezéstől mentes, kaolindús kőzet, mely a „B”-típusú anyagban 1–50 kg-os fészkekben található. Különválasztása ipari célokra nem lehetséges.

„Ih. B” – típus: Vékony limonitcskos, fehér, kaolinos anyag. Benne apró kaolingócok vannak. Bányanedves állapotban plasztikus, kiszáradás után morzsalékony és hófehér. A telep anyagának kb. 30–35 %-át képezi, tehát műrevaló mennyiségben fordul elő.

„Ih. C” – típus: Az előzőnél limonitosabb, kissé sárgás árnyalatú, bányanedves állapotban plasztikus, kiszáritva morzsalékony, sovány anyag. Az összetet kb. 30 %-át alkotja. Ez a kőzetfajta a „B”-típusú anyagot tartalmazó réteg fedőjét és fekvőjét alkotja, de önálló vékony rétegben is megtalálható. A fehér, 1–2 mm átmérőjű kaolingócok a sárgás árnyalatú anyagban ennél a típusnál is jól láthatók.

„Ih. D” – típus: Drapp, esetleg csokoládébarna, plasztikus anyag. Benne vasoxididús barna és fehér, vékony rétegek váltakoznak. A fehér kaolingócok ritkák, ezzel szemben gyakoriak a vasoxididús, gömbös képződmények. A levelesen elváló felületeken növényi lenyomatok rajzolódnak ki. A telep kb. 20 %-át ez az anyag képezi.

„Ih. E” – típus: Egyöntetűen kissé szürkés, rózsaszínű, esetleg halványdrappos árnyalatú, plasztikus anyag, amelyben limonitos foltok vannak. Vékony közbetelepült rétegeket alkot, melyben a fehér kaolinos góccok szintén felismerhetők. A telep kb. 20 %-át képezi.



2. ábra. A mádi Isten-hegy II. sz. aknájának szelvénye. A kaolinos összetet 5 m vastag limnokvarcittakaró fedí. Magyarázat: A, B, C. Puha, limoniteres kaolin, D. Drapp, limonitos, kovásodott tavi agyag, E. Szürke, limonitos kaolin, F. Talp a mintavételkor (1959. IX. 7-én). – Fig. 2. Coupe du puits II. au mont Isten-hegy, Mádi. Le complexe kaolinifère est recouvert d'une enveloppe de limno-quartzite d'une puissance de 5 m. Légende: A, B, C. Kaolin tendre à veines de limonite, D. Argile lacustre beige silicifiée à limonite, E. Kaolin gris à limonite, F. Mur au moment du prélèvement (le 7. IX. 1959).

A minták előkészítése

A begyűjtött mintákat típusonként legalább 10 mm átmérőjű rögökre törtük, külön-külön jól összekevertük és átlagosítottuk.

1. Minden közetípusból 2–2 kg-nyi mennyiséget desztillált vízben 4900-as finomságra megőröltünk.

2. A mintákat desztillált vízben áztattuk, kézzel szétdörzsöltük, majd 10 000-es szitán nedvesen szitáltuk:

A <60 mikronos frakciót beszárítottuk:
jele +60 μ vagy >60 μ

A <60 mikronos frakciót:

a) vagy beszárítottuk infralámpák alatt, amikor is a finomabb rész, mely kb. 10 mikron alatti szemcsékből áll, a beszárítás után kéregszerűen elvált az alatta levő soványabb, porszerű anyagtól. A kéret képező anyagot –5k, a poros anyagot –5p jellel különböztetjük meg.

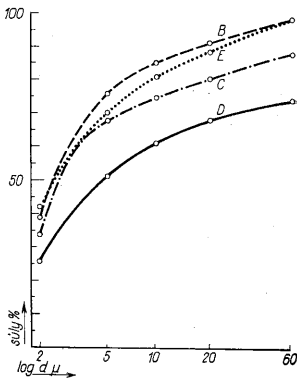
b) vagy hidrociklonoztuk; a ciklon felülfolyása <18 mikronos, az alulfolyás pedig 60–18 mikronos szemcséket tartalmaz.

3. A szemcsemegoszlási vizsgálatokat a <60 mikronos frakciókkal Atterberg-féle módszerrel tovább finomítottuk.

A desztillált vízben áztatott, tehát őrlesmentes anyagok szemcsemegoszlását az I. sz. táblázat, ill. a 3. ábra szemlélteti. A táblázatban feltüntetett fajsúlyok a <60 mikronos frakciókra vonatkoznak.

A vizsgálatokból kitűnik, hogy a minták 10 000-es szitamaradéka általában 2 %. Kivételt képez a vasoxidos szennyezésben aránylag gazdag „Ih. C” és főleg „Ih. D” anyag.

A szemcsék kb. 40 %-a 2 mikron alatti. Szembeötlő, hogy a vasoxidban legdúsabb mintában, az „Ih. D” anyagban van a legkevesebb 2 mikronos szemcse (26 %).



3. ábra. A kaolinos kőzetek szemcseösszetételének grafikus ábrázolása. Magyarázat: B, C. Puha, limoniteres kaolin, D. Drapp, limonitos, kovásodott tavi agyag, E. Szürke, limonitos kaolin – Fig. 3. Représentation graphique de la composition granulométrique des roches kaolinisées. I. é g e n d e: B, C. Kaolin tendre à veines de limonite, D. Argile beige silicifiée à limonite, E. Kaolin gris à limonite

I. táblázat

A minta jele	+60 μ	<60 μ	60–20 μ	20–10 μ	10–5 μ	5–2 μ	<2 μ	Faj-súly g/cm ³	
	súly %								
Ih. A.	1	99	anyaghiány miatt nem vizsgáltuk						
Ih. B.	2	98	7	6	9	37	39	2,57	
Ih. C.	12	88	8	2	10	34	34	2,56	
Ih. D.	26	74	10	3	10	25	26	2,57	
Ih. E.	2	98	10	7	11	28	42	2,55	

	Kémiai elemzés súly %												
	SiO ₂	TiO ₂	MnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	-H ₂ O 200 C°	+H ₂ O 1100 C°
Ih. A-5 p.....	73,90	0,32	0,01	17,48	0,59	0,28	0,91	0,29	0,19	0,72	ny	1,57	6,04
Ih. B.....	72,97	0,19	0,01	17,09	0,77	0,00	1,57	0,31	0,24	0,74	1,13	0,92	6,70
Ih. B-5 p.....	72,96	0,24	-	17,73	0,97	ny	0,86	0,17	0,14	0,60	0,24	0,00	6,35
Ih. B<18 μ.....	72,07	0,17	ny	19,36	0,41	0,37	0,46	0,12	0,09	0,42	0,48	1,01	7,08
Ih. C.....	78,88	0,20	0,01	12,04	1,63	0,55	1,08	0,19	0,34	0,76	0,35	1,00	4,91
Ih. C-5k.....	72,57	0,14	0,01	15,39	2,92	0,55	1,61	0,31	0,24	0,78	ny	2,01	5,95
Ih. E.....	76,34	0,24	ny	14,72	1,02	0,28	1,10	0,37	0,10	0,67	ny	1,59	5,90
Ih. E<18 μ.....	76,74	0,20	ny	15,03	0,68	0,09	1,38	0,41	0,18	0,52	ny	1,87	5,49
Ih. D.....	90,70	0,14	ny	3,78	1,42	0,19	0,85	ny	0,08	0,34	ny	1,07	2,35
Ih. D-5k.....	80,86	0,50	0,20	5,80	6,60	0,51	0,56	ny	0,42	1,04	ny	3,79	3,79

III. táblázat

	H ₂ SO ₄ -ben oldhatatlan								H ₂ SO ₄ -ben oldható					
	Össz.:	SiO ₂	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Össz.:	R ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	súly %													
Ih. A-5 p.....	76,17	68,85	1,67	0,49	0,42	0,30	0,13	0,42	23,83	16,90	0,05	0,30	0,04	0,41
Ih. B.....	74,88	66,52	1,20	0,00	0,00	0,38	0,12	0,50	25,12	17,62	0,00	0,30	0,05	0,17
Ih. B-5 p.....	78,16	69,18	1,35	0,07	0,00	0,20	0,08	0,33	21,84	17,38	0,00	0,35	0,06	0,26
Ih. C.....	81,88	70,62	1,84	0,04	1,10	0,46	0,08	0,29	18,12	12,74	0,00	0,31	0,05	0,30
Ih. C-5k.....	80,96	68,94	1,61	0,22	0,44	0,57	0,09	0,20	19,04	17,12	0,09	0,52	0,09	0,50
Ih. D.....	91,02	87,18	1,38	0,10	ny	0,21	0,13	0,09	8,97	4,03	0,00	0,39	0,04	0,17
Ih. D-5k.....	78,88	72,13	0,92	0,14	0,17	0,33	0,12	0,18	21,12	12,80	0,31	0,50	0,12	0,68
Ih. E.....	85,28	66,18	3,14	0,09	0,25	0,75	0,10	0,28	14,72	14,17	0,15	0,40	0,06	0,33

Ásványközettani vizsgálatok

A kőzetek ásványi összetételének megállapítása céljából az eredeti kőzetekkel, azok különböző méretű szemcséket tartalmazó frakcióival, esetleg kipreparált részeikkel az alábbi vizsgálatokat végeztük el:

Teljes oxidos elemzést, kénsavban oldható rész elemzését, differenciális termikus analízist (DTA), dilatometrikus méréseket (Dil), derivált termogravimetrikus elemzést (DTG), röntgen és mikroszkópos vizsgálatot.

A teljes oxidos elemzés eredményeit a II. táblázat tartalmazza.

A kémiai elemzés szerint a SiO_2 -tartalom 73–93 % között ingadozik. A finomabb frakciók kovatartalma az eredeti mintáknál kisebb. Legnagyobb értéket az „Ih. D” – típusú anyagban éri el (90, 70 %).

Az Al_2O_3 -tartalom 15–19 % körül változik. Az „Ih. D” anyag 6% -os Al_2O_3 -tartalmával szintén kivételt képez. Az Al_2O_3 a finomabb szemcséket tartalmazó frakciókban feldúsul.

Az Fe_2O_3 mennyisége az eredeti mintákban 0,8–1,6 % között ingadozik. Az „Ih. C” és az „Ih. D” minták kivételével a finomabb frakciók kevesebb vasoxidot tartalmaznak, mint az eredeti kőzet.

Az SO_3 -tartalom szokatlanul alacsony, vagy éppenséggel csak nyomokban mutatható ki, és a finomabb szemcsézetű frakciókban csökken, sőt teljesen eltűnik, pl. „Ih. B” és „Ih. C” jelzésű anyagokban.

Az izzítási veszteség átlagosan 6 %, s ennek értéke legkisebb az „Ih. C” (4,91 %) és az „Ih. D” anyagban (2,35 %). A finom frakció izzítási vesztesége mindenkor nagyobb, mint az eredeti anyagé.

Az „Ih. D” anyag szerves anyagot is tartalmaz, ami érthető, mert benne szabad szemmel is látható növényi lenyomatok vannak.

A vegyelemzett minták többségénél, főleg a szabad kvarctartalom megállapítása céljából, a kénsavban oldható és oldhatatlan rész mennyisége is megállapítást nyert.

A kénsavban oldható és oldhatatlan részek vegyelemzési adatait a III. táblázat tartalmazza.

Az oldhatatlan rész nagy SiO_2 -tartalma (66–87 %) annak köszönhető, hogy a kioldott rész alkálitartalmának a meghatározása érdekében, az oldhatatlan maradék lúgos kimosását mellőztük. Ennek következtében az agyagos rész oldásakor felszabadult SiO_2 legnagyobb mennyisége az oldhatatlan maradékban visszamarad. Az eredeti anyagból kénsavval az Fe_2O_3 többsége kioldódik. A vasoxid kioldását sósavas kezeléssel is lehet érni, amiből arra lehet következtetni, hogy a vasionok az agyagásvány kristályrácsába nem épülnek be.

A DTA-felvételek Földváriné–Kliburszky-féle gyorsmódszerrel, a dilatométeres mérések Leitz gyártmányú, Bollenrath-típusú optikai dilatométerrel kb. 100 C°/15 perc felfűtési sebességgel, a TG-görbék Paulik–Erdei-féle derivatográffal készültek.

IV. táblázat

„Ih. B” minta			„Ih. B/kv”.			„Ih. B/Sz”.		
d	kX	I	d	kX	I	d	kX	I
7,129	3	k	4,285	3	kv	4,205	2	a
4,298	4sz	kv	3,347	5	kv	3,871	2	a
3,551	2	k	2,465	2	kv	3,488	1	a
3,366	5	kv	2,289	2	kv	3,298	4	a
2,589	3	k	2,138	2	kv	3,014	2	a
2,482	3	k	1,940	2	kv	2,918	1	a
2,362	3	k	1,820	3	kv	2,764	1	a
2,284	3	kv, k	1,673	2	kv	2,579	2	a

IV. táblázat folytatása

„Ih. B'' minta

d kX	I	
2,136	3	kv
1,990	3	kv, k
1,830	5	kv
1,677	4sz	kv, k
1,626	1	k
1,554	4	k
1,496	4	k
1,461	3	k
1,384	5	kv
1,345	1	k
1,313	1	k
1,294	3	kv
1,261	2	kv
1,236	2	kv
1,207	3	kv
1,186	3	kv
1,159	2	kv
1,086	3	kv

„Ih. B'' -18

d kX	I	
7,016	3	k
4,306	4	kv
3,855	1	k
3,580	1	k
3,366	5	kv
2,567	2	k
2,475	2	kv
2,353	2	k
2,284	2	kk
2,235	1	kv
2,129	2	kv
1,989	2	kv, k
1,824	3	kv
1,669	2	kv, k
1,623	1	k
1,549	3	kv

„Ih. D'' barna krist.
bedgy.

d kX	I	
4,187	5	g
3,573	2	k
3,385	1	g
2,692	4	g
2,576	3	g, k
2,445	4	g
2,344	1	k
2,255	3	g
2,182	3	g
1,972	1	k
1,806	1	g
1,803	2	g
1,721	4	g
1,699	1	g
1,623	1	k
1,565	2	g
1,501	2	g
1,451	2	g

„Ih. B|kv''.

d kX	I	
1,544	3	kv
1,453	1	kv
1,378	4	kv
1,290	1	kv
1,259	1	kv
1,228	1	kv
1,201	2	kv
1,184	2	kv
1,154	1	kv
1,082	2	kv

„Ih. D'' fehér krist.
bedgy.

d kX	I	
7,106	4	k
4,434	3	k
4,147	3	k
3,845	2	k
3,585	5	k
2,560	3	k
2,505	3	k
2,347	4	k
2,310	3	k
2,193	1	k
1,995	3	k
1,949	1	k
1,900	1	k
1,841	2	k
1,795	2	k
1,664	4sz	k
1,626	3	k
1,583	1	k
1,542	2	k
1,489	5	k
1,457	2	k
1,396	1	k
1,360	3	k
1,309	3	k
1,286	3	k
1,267	1	k
1,240	3sz	k

„Ih. B|Sz''.

d kX	I	
2,173	1	a
1,999	1	a
1,908	1	a
1,797	2	a
1,525	1	a

„Ih. D'' fehér ezret

d kX	I	
4,298	3	kv
3,372	5	kv
2,469	3	kv
2,301	3	kv
2,265	1	kv
2,141	3	kv
1,995	2	kv
1,830	4	kv
1,677	3	kv
1,549	4	kv
1,460	2	kv
1,385	5	kv
1,290	2	kv
1,263	3	kv
1,235	1	kv
1,204	3	kv
1,188	3	kv
1,162	1	kv
1,087	2	kv

„Ih. D''

d kX	I	
4,327	4	kv, a
3,727	2	a
3,372	5	kv, a
2,553	3	a, k
2,304	3	kv, k
2,241	1	kv
2,138	3	kv
1,987	3	kv, k
1,825	5	kv, a
1,678	4	kv, k
1,550	5	kv
1,464	3	kv
1,430	1	kv
1,382	5	kv, k
1,296	3	kv, k
1,264	3	kv
1,236	2	kv
1,207	3	kv
1,190	3	kv
1,159	2	kv
1,087	3	kv

„Ih. D''-5p			„Ih. D''-5k			„Ih. B'' 1400 C°/1 ó		
d	kX	I	d	kX	I	d	kX	I
4,277	4	kv	4,265	3	kv	5,353	2	m
3,372	5	kv	3,379	5	kv	4,090	5	kr
2,452	3	kv	2,593	2	k	3,410	3	m
2,289	3	kv	2,478	3	kv	3,145	2	kr
2,224	1	kv	2,304	3sz	kv, k	2,863	3	m
2,129	3	kv	2,141	3	kv	2,692	2	m
1,985	3	kv	1,993	3	kv, k	2,495	4	m
1,821	4	kv	1,828	4	kv	2,287	1	m
1,672	3	kv	1,681	3	kv	2,206	2	m
1,545	4	kv	1,554	4	kv	2,127	1	m
1,458	2	kv	1,510	2	k	2,031	1	kr
1,378	4	kv	1,467	2	kv	1,941	2	kr
1,292	2	kv	1,388	4	kv	1,880	2	m
1,260	2	kv	1,297	2	kv	1,701	2	m
1,232	1	kv	1,263	3	kv	1,610	3	m
1,203	3	kv	1,237	1	kv	1,580	1	m
1,186	3	kv	1,209	3	kv	1,531	2	m
1,156	2	kv	1,190	3	kv	1,503	1	kr
1,084	2	kv	1,140	2	kv	1,441	2	m
						1,406	1	m
						1,340	1	m

Jelmagyarázat: kr = krisztobalit, m = mullit, kv = kvarc, k = kaolinit, a = adular, g = goethit

A röntgenfelvételek a Chirana cég „Mikrometa” készülékével, a Debye—Scherrer-féle porfelvételi eljárás szerint, 57,4 mm átmérőjű kamrával, CuK_α , ill. FeK_α sugárzásokkal készültek.

A nyers mintákkal elvégzett vizsgálati megfigyelések és megállapítások az alábbiakban foglalhatók össze:

Valamennyi kőzetminta sima, kissé zsíros tapintású.

A kovasav a kőzetben részben nagy diszperzitású, szintelen, rostos szerkezetű kalcedon alakjában fordul elő. A gömbhéjas, rostos szerkezetű kalcedon mikroszkóppal jól felismerhető. Ezek a képződmények aránylag könnyen szabálytalan alakú, vékony lemezekre esnek szét. A kaolinitkristályokon kívül a rostos szerkezetű és szabálytalan alakú kalcedonlemezek is jól láthatók. A kalcedonlemezek a 60 mikronos frakciókban bőségesen szerepelnek.

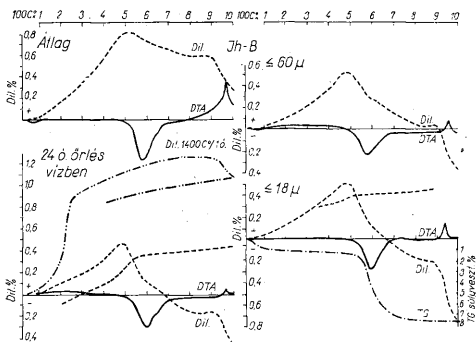
A kalcedon mellett a szabad SiO_2 eredetileg dihexaéderes, pirogén kvarckristálykák alakjában is jelentkezik. Ezek a kvarckristályok többnyire erősen reszorbeáltak, lapjaikon karélyos bemélyedések vannak. Felületük lehet sima, ekkor üvegtisztán átlátszók, de igen gyakran mattfényűek, mert felületük oldódás következtében maradt. Vannak aránylag ép megtartású fenokristályok, de legtöbbször csak ezek töredékei szerepelnek. A dihexaéderes kvarc főleg a 0,63—0,32 mm-es frakciókban dúsul fel. Az V. tábla, 1. ábrán az „Ih. B'' 0,65—0,32 mm átmérőjű szemcséket tartalmazó frakciójából Thoulet-oldattal szétválasztott pirogén kvarckristályok, ill. azok töredékei láthatók. Ezt a megfigyelést IV. táblázat „Ih. B/kv” jelű minta röntgenvizsgálati adatai is bizonyítják.

Az eredeti riolittufa pirogén kvarckristályai a durvább frakciókban dúsulnak fel. Így a kisebb átmérőjű szemcséket tartalmazó frakciók SiO_2 -tartalma és ezzel párhuzamosan a szabad kvarc mennyisége csökken.

Az epigén rostos kalcedon és a pirogén kvarckristályokon kívül a szabad kvarc 10 mikronnál kisebb átmérőjű, többé-kevésbé gömbölyű alakban is megfigyelhető. Ezek kovagélból száradtak be, majd idővel kristályos szerkezetűekké váltak. A kőzet tekintélyes tömegét alkotják, és a hidrociklonozott 18 mikron alatti szemcsék között nagy mennyiségben megtalálhatók. Az „Ih. D''” jelzésű kőzet anyagának legnagyobb mennyiségét ilyen tavi eredetű, kolloidálisan kicsapódott és idővel átrendeződtől apró kvarcsemmek alkotják (5. ábra).

Az „Ih. D''” anyagnál szembeötlő az ülepedési körülmények ritmikus változása. Amint azt a bevezető részben már említettük, az „Ih. D''” kőzet vékony leveles felépítésű,

Benne a gyorsan változó ülepedési időszakokat vékony, fehér rétegeknek világosabb és sötétebb barna, kissé hullámos, de mindenkor egymással párhuzamos lefutású vékony rétegeknek a sűrű váltakozása jellemzi. Ez a sűrű rétegezettség erősen kihangsúlyozódik az eredeti kőzet égetett darabján, melynek fényképét a VI. tábla, 6. ábrán láthatjuk. Ilyen fehér réteg anyagának röntgenográfiai kiértékelését a IV. táblázat — „Ih. D” fehér erezet-jelű mintánál láthatjuk. A röntgenvizsgálat szintén igazolta ennek az anyagnak



4. ábra. Az „Ih. B” minta DTA-, TG-, és dilatációs görbéi
Fig. 4. Courbes de dilatation, de DTA et de TG du spécimen „Ih. B”

kristályos állapotát, noha a reflexiós vonalak intenzitási értékei kétségtelenül a gyengébben kristályosodott állapotról tanúskodnak.

A kvarc jelenlétét a dilatogramok felfűtési görbéin az 500 C° körüli hőmérsékleten jelentkező törés, továbbá a 600 C° feletti hőmérséklet-tartományban a nyereg alakú hát jelzi. A dilatogramok 1000 C°-ig (4–6. ábrák) hosszváltozás szempontjából + értéket mutatnak, vagyis a próbatestek égetés utáni mérete az eredeti hosszúságukat meghaladja. Kivételt képeznek az „Ih. A” 60μ és az „Ih. B” 18μ jelzésű minták, melyeknél az alacsony kvarctartalom miatt a próbatest 600 C° után bekövetkező zsugorodása a többi mintáéhoz képest jóval gyorsabbá válik.

Nem érdektelen az a vizsgálat, melyet az „Ih. B” minta átlagának dörzsmozsárban porított és 24 óras nedves őrlés által kapott porával külön-külön végeztünk el. A 4. ábra szemlélteti, hogy a 24 óras őrlés után az anyag zsugorodása nagyobb mérvű, mint a porcelánmozsárban szárazon porított, tehát kisebb diszperzitású anyagé. Ennek az a magyarázata, hogy a durvább porítású anyagból készült mintadarabban a kvarcsemeccék aránylag durva, belső vázat képeznek. A kvarcsemeccék közötti terekben, a próbatest pórusaiban, a kaolinit „belső” zsugorodást szenved, és a kvarcváz miatt annak a próbatest külső méreteire alig van hatása. A 24 óras őrlés után a kvarc is finom szemcsézetűvé válik, jobban megközelíti a kaolinit szemcsék méretét. Szemcsézettség szempontjából a keverék izometrikusabbá válik, aminek következménye az, hogy a kaolinit zsugorodása a próbatest külső alakjára is kihatással van.

A dilatogramok lehűlési görbéin 600–400 C° közötti hőmérséklet tartományban a kvarc módosulátváltozását figyelhetjük meg. Ennek jelentőségére a későbbiekben még visszatérünk.

Valamennyi vizsgálat, így a DTA-görbéken a 600 C° körüli endoterm csúcs és a 950 C° körüli exoterm csúcs, valamint a dilatogramokon az 500 C° előtti flexiós pont, a kaolinit jelenlétét igazolja. A DTA-görbén a 600 C° körüli endoterm csúcs nagy tágasságú, a felzálló ága elnyúlik. Számos mintánál 600 C° felett újabb endoterm változás észlelhető. Az alacsony hőmérséklet-tartományban jelentkező tapadóvíz leszakadását jelző kis endoterm csúcshoz, mely az „Ih. E” 60μ (6. ábra) mintánál kettőssé válik, arra lehet következtetni, hogy az istenhegyi kőzet kevés illitet is tartalmaz. Ezt a megállapítást bizonyítja a dilatogramokon 600 C° után jelentkező újabb flexió, mely az illitmentes, tiszta kaolinit mintáknál nem tapasztalható. Kevés illit jelenléte mellett szól a TG-görbék (4. és 6. ábra) lefutása is. A görbéken az adszorptív víz távozása érzékelhető és a szerkezetbe beépült OH-gyökök leszakadása is tágasabb hőmérséklet-tartományban (500–700 C° között) megy végbe, mint a tiszta kaolinitnál. A kőzet olyan kevés illitet tartalmaz, hogy azt röntgenvizsgálattal nem lehet kimutatni.

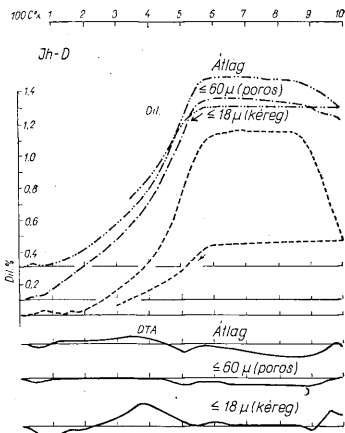
A kőzet főtömegét az előbbieken említett apró limnogén kvarcsemeccék alkotják és ebben az alapanyagban milliméter körüli üvegtiszta kristályhalmazok figyelhetők meg. Ezek a beagyazások a sárgásbarna vasoxidos szennyeződésű helyeken is szembe tűnnek, amint azt az „Ih. C” jelű kőzet fűrészsel elvágott felületéről készült V. tábla, 3. ábrán látható fényképfelvétel is tanúsítja.

A fehér beagyazások kipreparált anyaga külön is vizsgálat tárgyát képezte.

A fehér beagyazások anyagával készült röntgenfelvétel (IV. táblázat: „Ih. D” fehér krist. beagy.) kaolinitet mutat ki. A kaolinit szemecskék mikroszkóppal is jól felismerhetők. A különálló kaolinit kristálykákon kívül gyakoriak a *c* tengelyükre merőleges lapjaik szerint pénzkegyszerűen egymáshoz illeszkedő kaolinit kristályhalmazok is. Ezek nagysága a 30–40 mikront is elérheti, többnyire görbültek és a preparátum fedőlemezét tüvel megnyomva, vékony, átlátszó kaolinit lemezekre válnak szét. Ritkábban ép megtartású, hatszögös, 20 mikron körüli dicket vagy nakrit kristálykák láthatók (V. tábla, 2. ábra).

Az istenhegyi kőzetben a kaolinit két generációja fordul elő. Az első generáció a magasabb szintekről a melegvizes, időszakonként változó kovasavtartalmú termák zárt medencéjében leülepedett, kaolinosan mállott riolittufa finom törmelékéből származik. A szállítás folyamán a kaolinitsemeccék széttöredezhettek, a változó iontartalmú szállító és őket befogadó ülepítő közegben kémiai, szerkezeti és morfológiai változásokat szenvedhettek. Például a 6-os koordinációban levő Al^{3+} ionok, főleg a kristályperemeken részben kioldódhattak, aminek következtében a visszamaradt rész SiO_2 -tartalma megnövekedett.

A kaolinit második generációja az üledést követő időszakban keletkezett. Az üledékben földpátzárványok, apró horzsakő törmelékek voltak, melyek újabb kaolino-

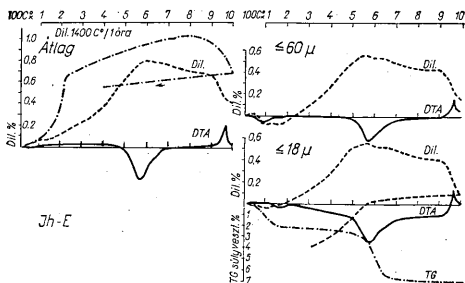


5. ábra. Az „Ih. D” minta DTA- és dilatációs görbéi
— Fig. 5. Courbes de DTA, de TG et de dilatation du spécimen „Ih. B”

sodási folyamat gócaivá váltak. Ezeknek a helyét jelzik a fentiekben már részletesen tárgyalt fehér, kristályos beagyazások.

A kőzet helyenként sárgásbarna foltokkal vagy erezetekkel tarkított. Az erezetek öbbré határozott lefutási irányúak. A vasoxidtól színezett erezeteknek egyik határvonalja éles, rendszerint sötétebb árnyalatú, míg másik oldaluk elmosódott, fokozatosan elhalványul (V. tábla, 3. ábra). Az „Ih. B” anyagban zegzúgos lefutású, barna, gélyszerű anyaggal kitöltött erezetek vannak, melyek a kőzet főtömeget alkotó fehér anyagtól jól megkülönböztethetők (V. tábla, 4. ábra).

A sötét vörösesbarna erek és gócek táblás, apró, vörösesbarna színű kristályai és firtós fekete halmazai, mikroszkópos és röntgenvizsgálat szerint (IV. táblázat: „Ih. D” barna krist. beagy.) goethitnek bizonyultak. A világos sárgásbarna foltok és erezetek a



6. ábra. Az „Ih. E” minta. DTA-, TG- és dilatációs görbéi — Fig. 6. Courbes de DTA, de TG et de dilatation du spécimen „Ih. E”

kőzet limonitos szennyeződésétől származnak. A limonit a vasoxidos gócekból kiindulva infiltrálódott az eredetileg fehér anyagba és azt beszennyezte. Az „Ih. B” kőzet kocsonyás barna erezetei limonittal átitatott, kovagélyszerű anyagot tartalmaznak. Olykor a limonitos impregnáció következtében a kőzet anyagában vörösesbarna, apró konkréciók vannak.

Az „Ih. B” durvább frakcióiból kiproparált üvegtiszta kristálytöredékek, melyek egymásra merőleges hasadási irányokkal szabdalnak, mikroszkópos és röntgenvizsgálat szerint egyaránt adularnak bizonyultak (IV. táblázat: „Ih. B/Sz” minta). Az „Ih. E” <18 mikronos frakcióból leülepedett apró, szintelen kristályos anyag, mely az edény alján gyülemlt fel, szintén kvarc és adular keverékének bizonyult.

Az „Ih. D” mintában a szerves anyagot a DTA-görbén 400 °C körüli exoterm csúcsa is jelzi (5. ábra).

A kőzet ásványi összetételére vonatkozó számítások

Az egyes kőzetminták és azok különböző szemcseméretű frakcióinak oxidos elemzési adatai alapján kiszámított ásványi összetételét az V. táblázat tartalmazza.

Valamennyi eredeti kőzet típus, az „Ih. D” kivételével, 28–40 % agyagásványt — kaolinitet s kevés illitet —, továbbá 50–65 % körüli szabad kvarcot tartalmaz. A különböző típusú kőzetben 10 %-nál kevesebb egyéb ásvány (földpát, hematit) van. Az „Ih. D” eredeti kőzetben csak kb. 6 % kaolinit van és a kőzet túlnyomó része (88 %) finom szemcseméretű kvarcnak bizonyul.

A telepösszetletben levő kaolinit mennyisége óvatos számítással kb. 25 %-ra becsülhető.

Ciklonozással a kőzetek kaolinit tartalma a finom frakcióban, például „Ih. B” < 18 mikronosban 46 %-ra, „Ih. E” < 18 mikronosban 36 %-ra emelkedik. A dúsítás ezeknél a mintáknál még azzal az előnnyel is jár, hogy az Fe_2O_3 mennyisége a finom frakciókban csökken, például 0,77 % helyett 0,41 %, illetve 1,02 % helyett 0,68 %. Az „Ih. C” mintában és az „Ih. D” mintában az Fe_2O_3 mennyisége a finom frakcióban megnövekszik, 1,63 % helyett 2,92 %, illetve 1,42 % helyett 6,60 %.

Figyelembe véve a telepösszetletben levő különböző típusú kőzetek arányát (V. táblázat) és Fe_2O_3 -tartalmát (II. táblázat), az istenhegyi kaolinos anyag átlagosan 1,15 % Fe_2O_3 -ot tartalmaz, mely arány az „Ih. D” típusú anyag különválasztásakor 1,08 %-ra csökken.

Hasonló gondolatmenettel a telepösszetlet egyéb ásvány tartalma 7–8 %-ra becsülhető

A dilatogramok, főleg a lehülési görbék, 600–400 °C között a kvarc módosulátváltozását jól szemléltetik. A VI. táblázatban K_v = a különböző minták kiszámított szabad kvarctartalmával; ΔDil = a próbatest 600–400 °C közötti hosszváltozásának az

V. táblázat

A minta jele	A kőzettípus aránya a telepösszetletben %	A minták számított ásványi összetétele						
		Kvarc súly %	Kvarc molekula		Kaolinit súly %	Kaolinit molekula		Egyéb súly %
			hányados $\times 1000$	%		hányados $\times 1000$	%	
Ih. A-5	5	58	890	73	35	320	27	7
Ih. B	30	52	880	73	40	314	27	8
Ih. B-5	—	51	861	72	42	328	28	7
Ih. B < 18 μ	—	47	713	68	46	324	32	8
Ih. C	25	64	1077	83	36	216	17	8
Ih. C-5k	—	54	906	76	36	282	24	10
Ih. E	20	57	961	77	36	280	25	7
Ih. E < 18 μ	—	58	972	76	39	305	24	3
Ih. D	20	88	1576	96	6	54	3	6
Ih. D-5k	—	74	1231	91	15	114	8	11

értékével. A táblázat jobb oldali utolsó hasábjában levő értékek azt fejezik ki, hogy 600–400 °C közötti hőmérséklettartományban a próbatest 0,01 %-os zsugorodását hány százalékos szabad kvarc idézi elő. A VI. táblázatban feltüntetett adatokból az derül ki, hogy az istenhegyi, főleg az eredeti kőzetek szabad kvarctartalma dilatometerrel megállapítható. Hét minta átlaga szerint 600–400 °C közötti hőmérsékleten, a lehülési görbéken mutat-

VI. táblázat

Sorszám	A minta jele	Kvarc %	ΔDil	$n = \frac{K_v \%}{\Delta Dil \times 100}$
1.	Ih. B	52	0,26	2,00
2.	Ih. A-5	58	0,29	2,00
3.	Ih. E	57	0,34	1,67
4.	Ih. C	64	0,32	2,00
5.	Ih. D	88	0,44	2,00
	1–5-ig n középértéke			1,93 \approx 2
6.	Ih. B < 18 μ	47	0,10	4,70
7.	Ih. E < 18 μ	58	0,31	1,87
8.	Ih. D-5k	74	0,29	2,55
	1–5-ig + 7. és 8. n középértéke			2,01 \approx 2

kozó minden 0,01 %-os zsgorodásnak 2 súlyszázalék szabad kvarc felel meg.

Az istenhegyi kaolinos kőzetben a szabad kvarc mennyiségét az alábbi képlettel számíthatjuk ki:

$$Kv\% = n \times \Delta Dil \times 100 = 200 \times \Delta Dil$$

A fentiekben elmondottak szerint, valamely istenhegyi kőzet agyagásványtartalma (kaolinit és illit együttesen) dilatόμεteres méréssel megállapítható, ha figyelembe vesszük még azt, hogy szabad kvarcon és agyagásványokon kívül még 8 % egyéb ásvány is tartalmaz. A számítást az alábbi egyenlet szerint végezzük el:

$$\text{Kaolinit} + \text{illit} \% = 100 - (\Delta Dil \times 200 + 8)$$

Technológiai jellegű vizsgálatok

A kőzet ásványi összetételével, belső morfológiai és egyéb sajátásaival összefüggő, gyártástechnológiai szempontból figyelemre méltó tulajdonságok megállapítása céljából az alábbi vizsgálatokat végeztük el:

1. 100 ml vizes szuszpenzió kifolyási idejét mértük. A viszkoziméter rézből készült kifolyócső hossza 64 mm, felső átmérője 6,5 mm, alsó átmérője 3,1 mm.

A szuszpenziók 300 g száraz anyagból és 300 ml desztillált vízzel, ill. különböző pH-jú Na₂CO₃-oldattal készülték (VII. táblázat).

A desztillált vízzel készített nagy viszkozitású szuszpenziók p_H-értéke 5,2 – 5,9 között ingadozik. Az istenhegyi kaolinos anyagok 8 – 9 p_H értékű szuszpenziójának viszkozitása a legkisebb.

2. A kationadszorpciós vizsgálatokat BaCl₂-os módszerrel végeztük el (VIII. tábl.).

Az aránylag magas T-érték egyrészt a csekély mennyiségű illittel, másrészt a nagy fajlagos felületű kalcedon és apró, szabálytalan alakú, kovagélból kikristályosodott, nagyszámú limnógen kvarcsemcsével magyarázható.

VII. táblázat

A minta jele	Száraz anyag g	A szuszpenzió		100 ml szuszpenzió kifolyási ideje		
		Oldat ml	pH-ja	C°	perc	mp
Ih. B < 18 μ	1 : 1		5,8	19	1	25
	1 : 1		7,0	19,5		22
	1 : 1		10,0	19,2	1	13
	1 : 1		10,2	20,0	2	40
	1 : 1		10,5	19	2	48
Ih. C < 18 μ	1 : 1		5,9		nem mérhető	
	1 : 1		9,0	20		35
	1 : 1		10,2			44
	1 : 1		10,5		nem mérhető	
Ih. E < 18 μ	1 : 1		5,2		nem mérhető	
	3 : 4		5,2	19		19
	3 : 4		8,8	23,5	3	12
	3 : 4		10,2		nem mérhető	

VIII. táblázat

A minta jele	T-érték	Lecserélhető Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ együttesen	
		mgeé/100 g anyag	
Ih. A—60 μ	9,68	2,23	
Ih. B—60 μ	8,91	8,39	
Ih. C—60 μ	5,72	0,40	
Ih. D—60 μ	11,40	1,63	
Ih. E—60 μ	10,68	3,34	

A gyengén savanyú természetes környezetben a kőzet ásványszemcséinek felületét a kationok teljesen nem borítják be, a lecserélhető kationok mennyisége a T-érték alatt marad.

3. Az égetési vizsgálatokat gyengén megnedvesített porból préselt korongokkal végeztük. A korongokat a IX. táblázatban feltüntetett hőmérsékleteken, szilitrudas laboratóriumi kemencében égettük. A kemence a kívánt hőfokot 8 — 10 óra alatt érte el, majd meghatározott időtartam után a kemencét kikapcsoltuk és az 14 — 16 óra alatt hűlt le. A Budapesti Porcelángyár üzemi kemencéjében is végeztünk égetési kísérleteket. A préselt korongok legmagasabb égetési hőmérséklete kb. 1180 C° volt. A korongok fele semleges, fele redukáló térben égett ki.

Laboratóriumi kemencében, 1400 C°-on, nedves masszából formázott próbatéglákat is égettünk.

Ugyancsak laboratóriumi kemencében, 1400 C°-on, eredeti kőzetdarabokat is égettünk, mely módszerrel a kőzetben levő ásványtársulásoknak a természetes környezetben való viselkedését kívántuk megfigyelni.

Égetési vizsgálati tapasztalatainkat az alábbiakban foglaljuk össze:

a) Az égetési zsugorodás értéke a hőmérséklettel arányosan növekedett.

b) A zsugorodás a kvarctartalom növekedésével arányosan csökken, sőt a magas kvarctartalmú „Ih. D” minta 1400 C°-on kiégetve, az eredeti állapotához képest +1 % körüli duzzadást jelez, ami nagyobb mennyiségű krisztobalit képződésének tulajdonítható.

c) A mullitképződés mellett a krisztobalit keletkezését állapítottuk meg. A krisztobalit jelenlétét bizonyítják a IV. táblázat „Ih. B” 1400 C°/1 ó. és „Ih. E” 1400 C°/1 ó. jelzésű anyagok röntgenreflexiók vonalai is.

A krisztobalit képződésével értelmezhető az a tény, hogy a kiégetett mintadarabok legnagyobb része a kihűléskor, 200 C° körüli hőmérsékleten megrepedezik.

A krisztobalit kétségtelen jelenlétét bizonyítják a 4. és 6. ábrák „Dil. 1400 C°/1 ó.” jelzésű dilatogramjai is. Ezekben a krisztobalit módosulatváltozását, 150 — 200 C° közötti hőtartományban a hirtelen dilatáció jelzi. Az előzetesen kiégetett anyagok dilatométeres lehűlési görbéin 575 C° körüli kvarc módosulatváltozás jelét nem láthatjuk. Ebből arra lehet következtetni, hogy égetéskor a finom szemcsézetű kvarc teljes egészében krisztobalittá alakult.

A nagymérvű krisztobaliteképződés a gyártás folyamán a gyártmány meghibásodását (megrepedezését) okozhatja, de minden bizonnyal, valamilyen módon siettetni lehet annak tridimitté váló átalakulását.

d) Az adott hőmérsékleteken kiégetett valamennyi próbatest porózus maradt.

e) Az „Ih. A”, „Ih. B” és „Ih. E” jelű kőzetekből készült próbatestek matt fehérre égtek. Az „Ih. C” kőzet anyaga halvány rózsaszínűre, vagy halvány sárgás-vörösre égett. Az „Ih. D” kőzet anyaga, amint az az oxidos elemzési adatokból várható, téglavörösre égett.

f) A kiégetett eredeti kőzetdarabokon a vasoxidúsz eretek vörösesbarnára égtek és a bennük levő vasoxid 1400 C°-on megömlött. Ezt szemléltetik a kiégett „Ih. C” kőzetdarabokról készült felvételek (VI. tábla, 5. ábra). valamint az „Ih. D” típusú kőzet kiégett darabjáról készült fényképfelvétel (VI. tábla, 6. ábra). Utóbb említett kőzetnek leveles rétegzettségét nemcsak a világos és sötétszínű vékony rétegek sűrű váltakozása jelzi, hanem a kőzetben keletkezett, egymással párhuzamos lefutású elválási felületek és repedések is.

A kvarcdús alpanyagba beágyazott kristályos kaolinit góccok az égetés alatti zsugorodás következtében behorpadnak és azokat gyűrűszerű repedés választja el környezetüktől (VI. tábla, 7. ábra). Ha a kaolinitgóccok eredetileg vasoxidúsz környezetben voltak,

A minta jele	Szárason préselt korongokkal végzett égetési vizsgálatok												Nedvesen formázott próbatéglikkal végzett égetési vizsg.				
	1100 C°/4 ó		1150 C°/4 ó		1200 C°/4 ó		1180 C° seml.		1180 C° red.		1400 C°/1 ó		Lap- nedv.	Zsug.	Zsug.	Össz. zsug. %	Meg- jegy- zés
	zsug. %	megj.	zsug. %	megj.	zsug. %	megj.	zsug. %	megj.	zsug. %	megj.	zsug. %	megj.	105 C° %	105- 1400 C° %			
I	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b	8a	8b	8c	8d	8e
Ih. A							2,3	f. m. po. rep.	1,5	f. m. po. rep.			23	3,7	8,9	12,6	f. m. po. rep.
Ih A-5.	2,3	f. m. po.	2,6	f. m. po.	3,3	f. m. po.	3,0	f. m. po.	2,6	f. m. po.	10,0	f. m. po.	25	5,0	8,7	13,7	f. m. po. rep.
Ih B-5.							2,6	f. m. po.	2,6	f. m. po.							
Ih. C.	2,0	vr. m. po.	3,0	hr. m. po.	3,0	hr. m. po.	3,6	vr. f. m. epo. rep.	2,2	hr. f. m. epo.	5,3	sv. m. po. rep.	28,9	4,6	3	7,6	sv. m. po. rep.
Ih. C-5p							1,9	hszf. m. epo.	0,47	hszf. m. epo. rep.							
Ih. C-5k	1,5						4,1	hsv. p. m. epo. rep.	4,45	hr. p. m. epo.							
Ih. D	0,33	tv. m. po.	0,0	tv. m. po.	+2,3	tv. m. epo.	0,8	tv. m. epo. rep.	1,9	tv. m. epo. rep.	+1,0	tv. m. po. rep.	25,8	4,0	+1,2	2,8	tv. m. po. rep.
Ih. D-5p							0,2	htv. m. epo. rep.	0,8	htv. m. epo. rep.							
Ih. D-5k							1,3	ssv. p. m. epo. rep.	2,7	stv. p. m. epo. rep.							
Ih. E	0,33	f. m. po.	3,0	f. m. po.	3,0	f. m. po.					9,0	f. m. po.	27,5	5,3	8,1	13,8	hszf. m. po.
Ih. E-5							2,5	f. m. po. rep.	1,9	f. m. po. rep.							

f = fehér, r = rózsaszínű, sz = szürkés, tv = téglavörös, sv = sárgászöld, h = halvány, v = világos, s = sötétebb, p = pettyezett, m = matt, po = porózus, epo = erősebben porózus, rep = repedezett

akkor az égetéskor megömlött sötétvörös, üvegfényű alapból kidomborodnak (VI. tábla, 8. ábra).

Égetéskor elsősorban ezek a kaolinites fészkek válnak a mullitosodás gócaivá.

A kiégetett kőzet felületén krátterszerű, üveges képződmények jelzik az eredeti adularos helyeket. Az adular habos üveggé válik.

4. A tűzállósági vizsgálati eredményeket a X. táblázat tartalmazza.

A kőzet tűzállósága szabad kvarctartalmának növekedésével csökken, és a kaolintartalom növekedésével emelkedik. A < 18 mikronos szemcséket tartalmazó, tehát a ciklozozott anyagok valamivel tűzállóbbak, mint az eredeti kőzetek.

X. táblázat

A minta jele	A minta tűzállósága SK
Ih. A	27
Ih. B	27
Ih. B < 18 μ	29/30
Ih. C	26 alatt
Ih. E	26 alatt
Ih. E < 18 μ	26
Ih. D	nem tűzálló

TÁBLAMAGYARÁZAT — EXPLICATION DES PLANCHES

V. tábla — Planche V.

1. Összegyűjtött pirogén kvarckristályok az „Ih. B” mintából — 1. Cristaux de quartz pyrogène obtenus du spécimen „Ih. B”
2. Kaolinit (dickit) kristályok az „Ih. C” mintából — 2. Cristaux de kaolinite (dickite) du spécimen „Ih. C”
3. Üvegtiszta kaolinos gócek a limonittal átítatott „Ih. C” mintából — 3. Foyers kaolinisés limpides dans le spécimen „Ih. C” imprégné de limonite
4. Barna, gélyszerű anyaggal kitöltött eresz az „Ih. B” mintában — 4. Veines remplies d'une matière gélatineuse dans le spécimen „Ih. B”

VI. tábla — Planche VI.

5. Vasoxidús erek az 1400 C°-on égetett eredeti „Ih. C” mintában — 1. Veines riches en oxyde de fer dans le spécimen „Ih. C” cuit à une température de 1400° C
6. Levelesen rétegzett, 1400 C°-on égetett eredeti „Ih. D” minta — 2. Spécimen „Ih. D” folié, soumis à cuisson à une température de 1400° C
7. A kvarcdús alapanyagba ágyazott, égetéskor zsugorodott kaolingócek anyaga — 3. Substance des foyers de kaolin, dans une pâte riche en quartz, qui se sont contractés au cours de la cuisson
8. Égetéskor a megömlött vasoxidús környezetből kidomborodó kaolingócek anyaga — 4. Substance des foyers de kaolin, qui se sont bombés de leur milieu liquéfié, riche en oxyde de fer, au cours de la cuisson

Examen minéralo-pétrographique des roches kaolinifères du mont Istenhegy à Mád sous l'aspect de la céramique fine

LAJOS KISS

Les roches kaolinifères d'Istenhegy représentent le résidu redéposé de tufs rhyolitiques qui ont été érodés d'horizons plus élevés et se sont accumulés dans un bassin à eaux chaudes, dans des conditions de sédimentation variant périodiquement et ont été soumis à la kaolinisation.

Dans le gisement kaolinifère qui est surmonté d'une couche de limnoquartzite d'une puissance de 5 à 6 m, on peut distinguer macroscopiquement 5 types de roches suivant leur couleur, consistance et contamination. Les substances de tous les types pétrographiques se réduisent en bouillie dans l'eau, et 74–94% de ces roches est représenté par des grains à diamètre de 60 microns et 26–42% par des grains à diamètre de 2 microns.

80% des substances du gisement paraît être utilisable pour la céramique fine. Les roches utiles renferment des minéraux argileux en 28% environ (kaolinite en deux générations et une quantité mineure d'illite), du quartz pyrogènes et limnogènes et de la calcédoine en 64% environ 8% des minéraux d'autre espèce (hématite, goéthite, limonite, adulaire).

Dans les fractions à grains de 18 microns obtenus par hydrocyclonisation, la concentration de la kaolinite augmente, tandis que la teneur en Fe_2O_3 diminue.

L'examen dilatométrique permet de calculer la composition minéralogique de la roche avec une précision satisfaisante.

Dans le cas de l'usage d'une peptisateur Na_2CO_3 , la suspension aqueuse de la fraction à grains de 18 microns de la roche atteint la vitesse d'écoulement la plus favorable à des valeurs 8–9 du pH. La relativement grande valeur T de l'adsorption de cations est due à la teneur basse en illite de la roche et à la présence des grains de calcédoine fibreuse et des grains de quartz limnogène.

Si la matière est cuite sa contraction diminue au fur et à mesure que la teneur en quartz augmente. Les échantillons de trois types de roche sont devenus blancs après être cuits et les spécimens de deux autres types sont devenus rougeâtres à cause de la teneur en fer plus élevée. La cristobalite qui se forme au cours de la cuisson prête des propriétés désavantageuses. À l'exception d'un type de roche, tous les autres sont réfractaires. La réfractarité des roches originales mesure 26–27 SK, mais les fractions qui contiennent les grains à diamètre de 18 microns sont un peu plus réfractaires: 29–30 SK.

NA-BENTONIT, KLINOPTILOLIT ÉS KÁLIFÖLDPÁT KÉPZŐDÉSE A SZERENCSI-ÖBÖL RIOLITUFÁJÁBÓL

DR. NEMECZ ERNŐ—DR. VARJU GYULA*

Összefoglalás: Szerzők ismertetik a Tokaj-hegység DNY-i részén Szerencs—Mád—Ond helységek által határolt Szerencsi-öböl fúrási szelvények útján megismert földtani felépítését. Részletesen tárgyalják a szelvényben előforduló kőzetek ásványos felépítését, kimutatják, hogy a nagy tömegű traszok eddig heulanditnak tartott fő ásványa valójában klinoptilolit. Kimutatnak a szelvényben előforduló Na-bentonit kiváló reológiai sajátságaira és az adularosodás folytán előállt képződmények fontos gyakorlati jelentőségére. A tárgyait ásványok genetikájára vonatkozólag a tufa hidrodiaenetikus átalakulását tartják legvalószínűbbnek.

A Szerencsi-öböl földtani viszonyai

A Szerencsi-öböl általános rétegsorát a mellékelt vázlat mutatja be (1. ábra).

A rétegsor bázisát képező vulkáni törmelékpadokat tartalmazó agyagmárgát és finomszemű vulkáni homokkővet őslénytani adatok alapján torton korúnak tartjuk. Alatta feltételezésünk szerint vastagabb vulkáni öszlet helyezkedik el. (Ez utóbbinak jelenlétét P a n t ó Gábor vezetésével működő térképező osztály munkatársai 1959—60. év folyamán a hegység É-i részén a felszínen is kimutatták).

A felette elhelyezkedő képződmények paleontológiai bizonyítékok alapján kétséget kizáróan szarmata-korúak.

E rétegsorban vízbe hullott és szárazföldi tufaösszletek váltakoznak, melyek anyagai jól elkülöníthetők egymástól. A vízbe hullott vulkáni törmelékek ugyanis diagenetikusán átalakultak, vagy legalább is az alkálikus közegben végbement feltárodás útján cementálódtak, míg a szárazföldre hullott vulkáni törmelékek lazák, s általában a „portufáknak” leírt képződményeket adják.

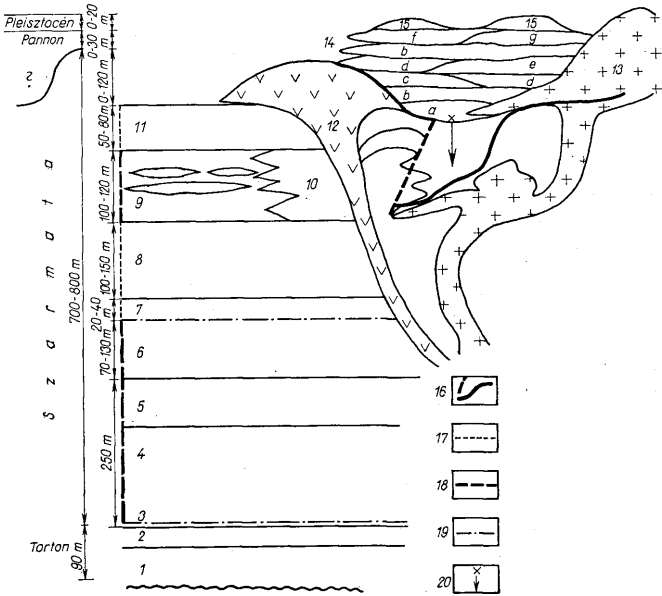
Nemcsak a Szerencsi-öbölre, hanem a Tokaj-hegység egész területére jellemző, hogy a szarmata-kori vulkáni öszlet alsó részén csak tufákat, a felső részén tufákat és lávákat, legfelül pedig zömmel lávákat — andeziteket és riolitokat — találunk.

A zeolitosodott tufákat tartalmazó bázistufákat felépítő vulkáni törmelék nagymértékű egyöntetűséget mutat. Finom szemcsézettsége és jó osztályozottsága miatt jogos annak feltételezése, hogy ennek anyaga nemcsak a hegység jelenlegi területén levő, hanem ettől DK-re nagy mélységű (1000—1500 m-es) fúrások által tekintélyes vastagságban feltárt vulkáni területről származik. A Szerencsi-öbölben végbement kitérésre azonban kétséget kizáróan utal a szelvényünkben levő Kassa-hegy 310 m-nél is vastagabb horzsa-kőlapilis tufája, mely általában 100—150 m-vastag, s az, hogy a bázistufa egyes szintjein nagymennyiségű riolit- és andezit-lapillikeket, sőt bombákat is találunk.

Az ondi Kassa-hegyen és a mádi Dancka-tetőn lemélyített fúrásaink tufavulkánok kitérés helyeit, a golopi Somos DNY-i részén lemélyített fúrás csak lávaömlést, a Szemere-tetőn levő felszíni feltárások pedig előbb vulkáni törmeléksszórást, majd ezt követően lávaömlést bizonyítanak. Sztrátóvulkánra vonatkozó megfigyeléseink nincsenek.

Míg horizontális irányban a bázistufák anyagi megjelenésre és anyagi összetételre nézve nagymértékű egyöntetűséget mutatnak, addig a felső szinteken igen változatos vulkáni törmelékletet találunk.

* A dolgozat teljes szövege angol nyelven az Acta Geologica, Tom. VI. 389—427. oldalán jelent meg.



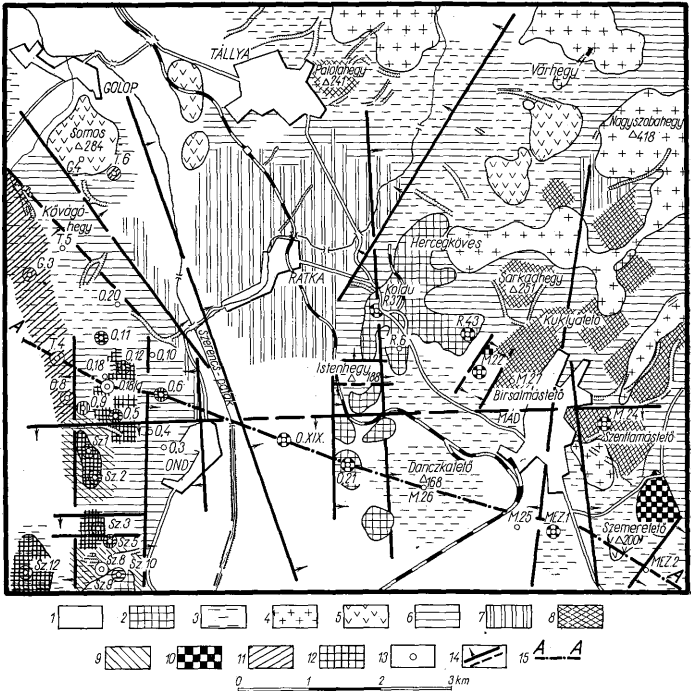
1. ábra. A Szerencsi-öböl általános rétegsora és elvi szelvénye. M a g y a r á z a t: Agyagmárga homokkő padokkal, 2. Agglomerátumos vegyes tufa, 3. Meszes homokkő, 4. Agyagmárga homokkő- és tuffpadokkal, 5. Agyag, agyagmárga, tuffit Na-montmorillonit erekkel, 6. Zerlítésedett – földpátosodott riolituffa (trass), 7. Riolit kristálytufa (kvarc, földpát, biotit), 8. Horzszaklapilliss riolituffa, 9. Vékonyréteges riolituffa és tuffit kovaföld és agyaglencsékkel, 10. Horzszak-riolit, 11. Perlitlapilliss, laza, horzszaköves riolituffa, 12. Riolit, 13. Andezit, 14. Fiatal medencetöltelék. a) agyag, b) limnokvarcit, c) kaolin, d) bentonit, e) áttalmozott tufa, f) agyag, g) homok, 15. Löss, 16. Lepusztulás szintje, 17. Szárzsföldi képződmények, 18. Tengeri képződmények, 19. Részletesen tárgyalt képződmények, 20. Áttalmozott vulkáni anyag

Abb. 1. Gesamtschichtenfolge und prinzipielles Profil des Szerencs-Beckens. E r k l ä r u n g e n: 1. Tonmergel mit Sandsteinbänken, 2. Gemischter Tuff mit Agglomeraten, 3. Kalksandstein, 4. Tonmergel mit Sandstein- und Tuffitbänken, 5. Ton, Tonmergel und Tuffit mit Na-Montmorillonit-Adern, 6. Zerlitsierter und feldspatisierter Rhyolithtuff (Trass), 7. Kristallinischer Rhyolithtuff (Quarz, Feldspat, Biotit), 8. Rhyolithtuff mit Bimsteinlapilliss, 9. Feinschichteter Rhyolithtuff und Tuffit mit Kieselgur- und Tonlinsen, 10. Bimstein-Rhyolith, 11. Lockerer, bimsteinführender Rhyolithtuff mit Perlit-Lapilliss, 12. Rhyolith, 13. Andezit, 14. Junge Beckenausfüllung, a) Ton, b) Limnokvarzit, c) Kaolin, d) Bentonit, e) umgehäufte Tuff, f) Ton, g) Sand, 15. Löss, 16. Abtragungsniveau, 17. Kontinentale Bildungen, 18. Marine Bildungen, 19. Ausführlich behandelte Bildungen, 20. Umgehäuftes vulkanisches Material

A Tokaj-hegység savanyú kőzeteire jellemző a magas SiO_2 , K_2O és H_2O tartalom. Igen sok az átmeneti kőzettípus is.

A szelvényben több szinten figyelhető meg a riolit- és andezit-törmelék mechanikus keveredése. Az ismertetett szelvény felső részén andezit és riolit lávák egyidőben és egymással ölelkezve jelennek meg.

Szelvényeink felső részén viszonylag ép horzszak-öves tuffákat találunk, nemcsak a szárazföldi, hanem a vízbe hullott törmelék esetében is. Minthogy az ősföldrajzi, vulkanológiai és geokémiai milió az alsó elváltozott (bentonitosodott, zeolitosodott – földpátosodott)



2. ábra. A Szerencsi-öböl földtani térképe. M a g y a r á z a t: 1. Negyedkori képződmények, 2. Limnokvarcit, limnopelit, 3. Horzsaköves riolituffa, réteges riolituffa, 4. Andezit, 5. Riolit, 6. Horzsakőlapillus riolituffa, 7. Zeolitosodott, földpátosodott riolituffa, 8. Kovásodott riolituffa, 9. Kálituffa, 10. Bentonit, 11. Illit, 12. Kaolin és porcellánföld, 13. Fúrásponatok, 14. Törések, vetők, 15. Szelvényvonal

Abb. 2. Geologische Karte des Szerencs-Beckens. E r k l ä r u n g e n: 1. Quartärbildungen, 2. Limnokvarzit, Limnopelit, 3. Bimsteinführender Rhyolithuff, geschichteter Rhyolithuff, 4. Andesit, 5. Rhyolith, 6. Rhyolithuff mit Bimsteinlapillus, 7. Zeolitisiertes, feldspatisiertes Rhyolithuff, 8. Verkiesselter Rhyolithuff, 9. Kalituff, 10. Bentonit, 11. Illit, 12. Kaolin und Porzellanerde, 13. Bohrstellen, 14. Brüche, Verwerfungen, 15. Profilinie

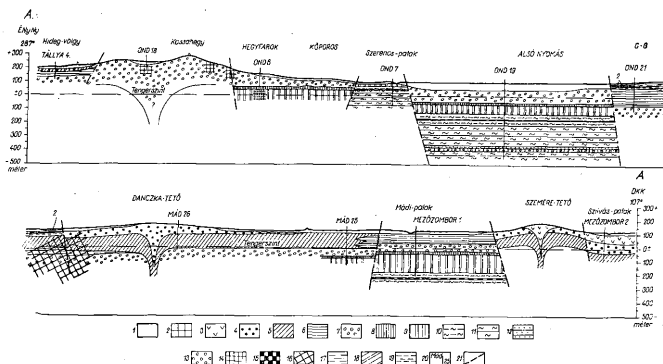
dott) rétegekkel lényegileg megegyező, a Na-bentonitosodás, klinoptilolitosodás és adularosodás szempontjából az anyaközetek összetételének jelentőségét kell hangsúlyoznunk.

A Na-bentonitosodott és klinoptilolitosodott - adularosodott rétegek helyzetét a 2. ábra tünteti fel.

A zeolitosodott és földpátosodott riolituffa Mád-Rátka-Tallya-Ond-Golop térségében a felszínen sok km² kiterjedésben megtalálható. A Na-bentonitot azonban felszínen eddig még nem találtuk meg.

A 3. ábrán bemutatott szelvényben hidrotermális, hidrodiaogenetikusan-marin és átalmozott bentonitosodást találunk.

Kutatásunk során nyitott kérdés volt, hogy a Tokaj-hegység szélesen elterjedt bentonitosodása miért eredményezett Ca-montmorillonitot. Erre az Ond XIX-es sz. fúrásban megtalált Na-bentonit részletes vizsgálata adta meg a feleletet. A Ca-montmorillonit hidrotermális úton a mélyebb szintekből, valószínűleg az alaphegységből mobilizált



3. ábra. A Szerencsi-öböl főszelvénye. Magyarázat: 1. Negyedidőszaki képződmények, 2. Limnokvarcit, limnopelit, 3. Riolit, 4. Perlitlapilis horzsaköves riolittufa, 5. Horzsaköves riolittufa, 6. Réteges riolittufa, 7. Horzsakőlapilis riolittufa, 8. Biotitos riolit-kristálytufa, 9. Zeolitossodott – földpátsodott riolittufa, 10. Na-bentonit-telepes, tuffitos agyagmárga, 11. Agyagmárga homokkő és tuffitpadokkal, 12. Meszes homokkő, 13. Agglomerátumos vegyes tufa, 14. Agyagásványosodott riolittufa, 15. Bentonit (hidrodiaogenetikusan), 16. Bentonit (hidrotermális), 17. Bentonit (átalmozott), 18. Illit, 19. Agyag (szennyezett, vegyes agyagásványos), 20. Fúráspon, 21. Törésvonal, vetődés

Abb. 3. Hauptprofil des Szerencs-Beckens. Erklärungen: 1. Quartärbildung, 2. Limnokvarzit Limnopelit, 3. Rhyolith, 4. Bimsteinführende Rhyolithtuff mit Perlitlapilis, 5. Bimsteinführende Rhyolithtuff, 6. Geschichteter Rhyolithtuff, 7. Rhyolithtuff mit Bimsteinlapilis, 8. Biotitführende kristalliner Rhyolithtuff, 9. Zeolitisiertes, feldspatisiertes Rhyolithtuff, 10. Tuffitführender Tonmergel mit Na-Bentonitlager, 11. Tonmergel mit Sandstein- und Tuffitbänken, 12. Kalksandstein, 13. Gemischte agglomeratischer Tuff, 14. Zu Tonmineralien umgewandelter Rhyolithtuff, 15. Bentonit (hydrodiagenetisch), 16. Bentonit (hydrothermal), 17. Bentonit (umgehäuft), 18. Illit, 19. Ton (verunreinigt, mit gemischten Tonmineralien), 20. Bohrstellen, 21. Bruchlinie, Verwerfungen

Ca-ionok hatására, a Na-montmorillonit pedig hidrodiaogenetikusan tengeri környezetben keletkezett. Átalmozott telepekben csak Ca-montmorillonitot ismerünk.

A Szerencsi-öböl főszelvénye elének tárja a Tokaj-hegység DNY-i részén levő tufaszintek térbeli elhelyezkedését. Fúrási adatok szerint a tufaszintek – mindenekelőtt a vízbe hullott és a szárazföldi tufák, továbbá a bázis-agyagmárga, a Na-bentonitos szint, a klinoptilolitosösszet, az adularósrétegek, valamint a kovaföldes, vékonyréteges, viszonylag ép horzsakő-tufák jellegzetes és könnyen felismerhető fajtái – horizontálisan jól követhetők.

A vulkáni összlet tektonikája az alaphegység szerkezeti képét tükrözi. Az alaphegységben sok a preformált törés. Ezt az árkos beszakadások és horsztkok mutatják. Megegyeznek a fő törési irányok is.

A Golop–Szerencs közötti riolittufa-vonulat az Alföld-felé lépcsősen lezökken.

A lépcsők különböző mértékben D-felé (az Alföld-felé) billentek. A térszínből kiemelkedő legdélibb tag (szerencsi Aranka-tető) dőlése 26°.

Az előbb említett vonulat D-felé meghúzódott, ennek következtében tektonikus árkok alakultak ki, melyekben áthalmozott agyag-telepek és tufák helyezkednek el.

A Szerencsi-öböl és az ehhez csatlakozó területeken az ÉNy-DK-i és az ÉK-DNY-i törések nyíltak. Míg az előbbieket mellett erős kovásodás figyelhető meg, addig az utóbbiakkal kapcsolatban széles kvarcit-teléreket találunk. A K-Ny-i törések mellett kovásodást nem tapasztaltunk annak ellenére, hogy ezek is nyíltak. Fúrásaink tanúsága szerint a K-Ny-i törések mellett a felszálló vizek erős anyagkimosást végeztek. A Szerencsi-öböl területén több km hosszan követhetők olyan É-D-i irányú törések, melyek mentén termális vizek fakadnak.

A kitérés helyek környékén vulkán-tektonikai jelenségek figyelhetők meg. Sok helyen felismerhető az anyagihiány következtében előállott beszakadás. Ilyent találunk Mád határában a Szemere- és Dancka-tetőkön, valamint a golopi Somos-hegy környékén

Az Ond XIX. sz. és a Mezőzombor 1/X. sz. fúrások részletes rétegsora

Az Ond XIX. sz. és a Mezőzombori 1/X. sz. fúrások a szarmata szelvénynek az 1. ábrán jelzett részét tarták fel. A mintavétel makroszkópos jegyek alapján, s rétegenként szétválasztott kőzetfélésegekből az alábbi részletes szelvényben jelzett magzszakaszok átlagolása útján történt.

A szelvény kőzeteinek ásványtani vizsgálata

A 4. ábrán ismertetett két fúrás közül a Mezőzombori 1/X fúrás 139,8—291,5 m (4/b) és az ondi XIX. sz. fúrás 159—550 m (4/a ábra) közötti anyagát vizsgáltuk, melyekben a következő képződményeket találtuk:

agyag
 agyagmárga
 tufit
 bentonitosodott tufit
 bentonitosodott tufa
 zeolitos-krisztobalitos tufa
 adularos-krisztobalitos tufa
 adularos-zeolitos-krisztobalitos tufa

Ezek közül teljes részletességgel csak azokat a képződményeket tanulmányoztuk, melyek vulkáni eredetű anyagot is tartalmaznak.

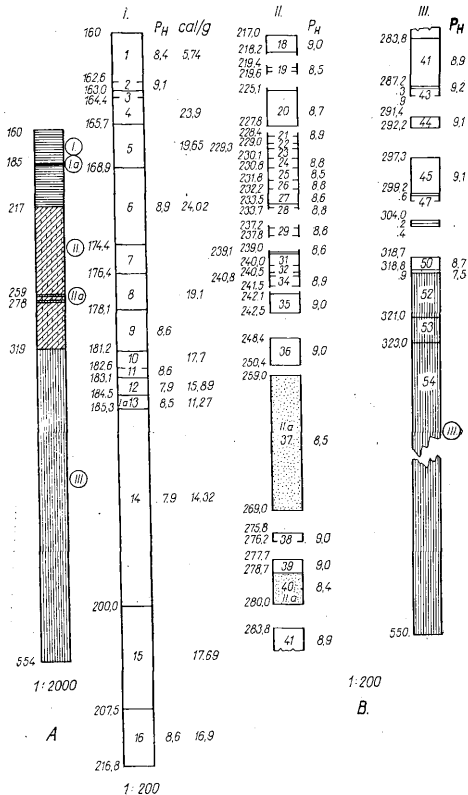
a) Vulkanai tufák és tufitok

(Ondi szelvény II. II. a)

Át nem alakult tufa a szelvényben jelenleg nem fordul elő. Többé-kevésbé változatlan piroklasztikum két rétegből került elő (O 37 és O 40), ezek — bár viszonylag kevés — de kimutatható agyagos szennyezést is tartalmaznak s így tufitoknak minősülnek. Tisztán vulkáni anyagból álló tufa azonban eredetileg előfordult az ondi rétegsorban, amire abból következtethetünk, hogy a felső rétegekben olyan bentonitok fordulnak elő, melyekben a kb. 80 % montmorilloniton kívül csak zeolitot és kevés kvarcot találunk, vagyis nem vulkáni eredetű anyagokkal e tufa-rétegek nem keveredtek. E tufák azonban kivétel nélkül bentonitosodtak.

A bentonit rétegek között helyet foglaló egykori piroklasztikumok sajátosságait tehát csak tufitokon tanulmányozhattuk. E célra csekély szennyezettség miatt, az O 37 és O 40 jelzésű réteg anyaga mutatkozott legmegfelelőbbnek. Vizsgálatuk azért is fontos volt, mert a települési viszonyokból valószínűsíthető, hogy a jelenlegi bentonit rétegek eredeti tufáinak és tufitjainak vulkáni anyaga a O 37 és az O 40 réteg anyagának főbb tulajdonságaival gyakorlatilag megegyeztek.

A O 37 és O 40 jelű tufitok (lásd 4/a ábra) ásványos felépítése legjobban mikroszkóp alatt tanulmányozható. Mindkét réteg anyaga főtömegében nagy plagioklász kristályokból áll. A plagioklászok igen üdék, gyakran zónásak (I, b, d) többnyire mérsékeltten (I a), néha



4/a-4/b. ábra. Az Ond XIX. sz. és a Mezőzombor 1/X. sz. fúrások szelvényei.
Abb. 4/a-4/b. Profile der Bohrungen Ond XIX. und Mezőzombor 1/X.

sűrűbben (I c) ikerlemezesek. Összetételük a max. szimm. kioltás szerint meghatározva 35 An % (O 40-ben).

Kvarc kevés figyelhető meg és hasonlóan kevés a kőzetüveg is. A nagy plagioklászok apróbb (I c) vagy nagyobb szemekből (I b, d, e) álló alapanyagba vannak ágyazva, melyben ugyancsak a földpát uralkodik kevés márgás szennyezéssel (főleg kalcittal). Az idegen szennyezés az O 37-ben több mint az O 40-ben s a plagioklász kristályok is kisebbek benne. E két tufit közti különbséget a TG-görbék is kifejezésre juttatják (6. ábra O 37 és O 40). Míg az O 40-ben kevés kalciton és goethiten kívül egyéb termikusan aktív ásvány nincsen, az O 37 TG-diagramja 5 lépcsőt jelez.

A két tufit kémiai elemzése (III. táblázat, A O 37, O 40), a CaCO_3 -szennyezést is figyelembe véve, hasonlóan, mint a plagioklászok viszonylag nagy An-tartalma, szintén arra utal, hogy a bentonitok kiinduló anyagául szolgáló piroklasztikumok bázikusabbak a normális riolit tufakénál. P a n t ó Gábor szerint a normális riolitenál nagyobb bázikus-ság a Tokaj-hegységi riolitokra általában jellemző.

E nagyobb fokú bázikus jelleget főleg azért emeljük ki, mert a szelvény felsőbb részein jóval savanyúbb piroklasztikumok foglalnak helyet (III. táblázat, O 2 és O 6) és elzeolitosodtak.

b) Bentonitok

(Ondi szelvény II. 4/a ábra)

Az ondi szelvény 319–217 méter közti szakaszán (II) 17 montmorillonit tartalmú, márgával vagy tufitokkal elválasztott réteg helyezkedik el egymás fölött, összesen 11 m vastagságban. E bentonitok külső megjelenésre (főleg szín szempontjából) és a montmorillonit tartalom tekintetében igen változatosak. E változatosság az eredeti tufitok nem vulkáni, hanem üledékes eredetű összetevőinek minőségétől és viszonylagos mennyiségétől függ. Kis mennyiségű szennyezés esetén a bentonit világos, csaknem fehér színű és nagy montmorillonit tartalmú, máskor zöld, barna vagy szürke és lényegesen kevesebb montmorillonitot tartalmaz.

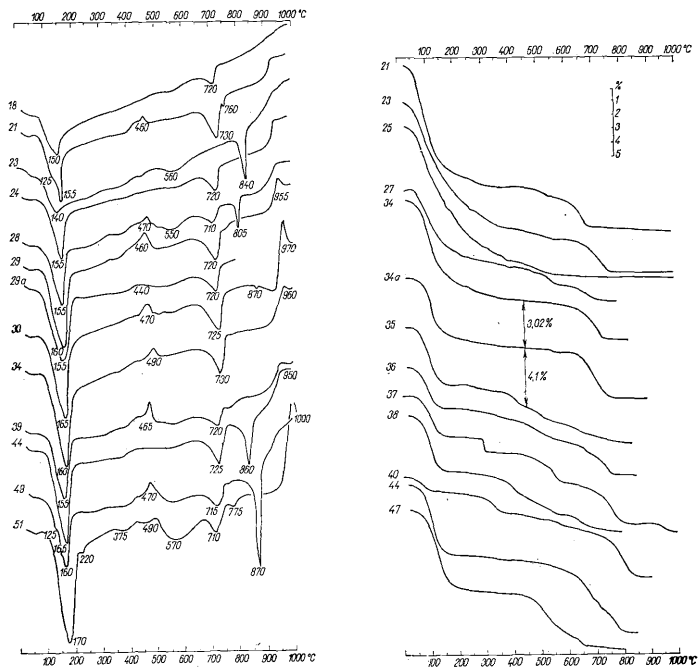
A bentonitokat DTA, TG, röntgen módszerekkel vizsgáltuk, kémiai analízist készítettünk és megállapítottuk 20 ml vízben 2 g szilárd anyagot tartalmazó szuszpenziók p_{H} értékét.

Bentonitok DTA-vizsgálata. A bentonitok DTA-görbéinek (5. ábra) közös sajátága, hogy kis hőmérsékletű endoterm effektusai közül csak egyetlen jelenik meg 150–170 °C között, ami egyéb adatokat is figyelembe véve arra mutat, hogy e bentonitokban Na-montmorillonit fordul elő. E tekintetben csupán az O 51 réteg anyaga kivétel, melynek görbéjén (5. ábra O 51) a 220 °C-on kialakuló kis endoterm csúcs a cserélhető Na-ionoknak Ca-ionokkal való részleges helyettesítésére utal. Ennek a bentonitnak a sajátosságait is azonban inkább a Na- mint Ca- montmorillonit tulajdonságai határozzák meg. Két bentonitban (O 21 és O 49) az első endoterm csúcs 125 °C-on kialakuló inflexióss hajlata tulajdonképpen az első csúcs kezdődő megkettőzése, amelyről kimutattuk, hogy ebben az adszorpciós és interkristályos víz különféle változatainak meghatározott aránya jut kifejezésre.

A DTA-görbék további alakulása igen változatos. Sok minta (O 21, O 28, O 29, O 30, O 34, O 39, O 49) 460–490 °C között kisebb exoterm csúcsot ad, de ez H_2O_2 -dal történő kezelés után (O 29 a) — szerves anyag vagy pirit eloxidálása folytán — csaknem teljesen eltűnik.

A legjellemzőbb első nagyhőmérsékletű csúcs a bentonitokban a normális montmorillonitokéval egyezően 710–725 °C között alakul ki. Területe a montmorillonit tartalomtól függően változik.

Jellemző e bentonitok görbéire, hogy a nagy hőmérsékletű csúcsot nem követi — a montmorillonitok zömében 850–900 C° között megjelenő — második csúcs, hanem ennek elmaradásával, esetleg atipikus kifejlődésével megy át a görbe 900 C° után az exoterm effektusba. E tekintetben nagy hasonlóság állapítható meg e bentonitok és a Wyomingi bentonitok között.



5–6. ábra. Bentonitok DTA- és TG-görbéi. A görbék száma megegyezik a 4a–b. ábra mintaszámával
 Abb. 5–6. DTA- und TG-Kurven der Bentonite. Die Zahl der Kurven stimmt mit der Probenzahl der
 Abbildung 4a–b. überein.

A montmorillonitra jellemző csúcsokon kívül néhány mintán (O 23, O 28, O 51) illitre utaló lapos endoterm csúcs figyelhető meg 550 C° körül.

E minták azonban közönséges anyagot is tartalmaznak úgyhogy az illit a bentonitokban nem szingenetikus. A közönséges tengeri anyagot nem tartalmazó bentonitokból az illit mindig hiányzik. Néhány bentonit DTA-görbéje (O 23, O 44, O 49) kalcitot is jelez (márgás tufit eredet) egyesekben pedig alunit is megjelenik.

Bentonitok termogravimetrius (TG) vizsgálata. Termikusan aktív ásványok TG-görbéi alkalmas körülmények között pontosabban tájékoztatnak a kőzet ásványos összetevőinek mennyiségi viszonyairól, mint a DTA-görbék.

A montmorillonit víz alakjában 500–750 C° közötti lépcsőben eltávozó OH-gyökeinek mérhető mennyisége — ha zavaró tényezők nincsenek — a montmorillonit mennyiségének igen pontos meghatározását teszi lehetővé.

A O 34 bentonit eredeti mintájáról készült felvétel 500–750 C° közötti lépcsője pl. 3,02 %-os súlyvesztés jelez. A súlyvesztés egy Little Rock-i Na-bentonit görbéjének lépcsőjére vonatkoztatva (mely 96 %-os montmorillonit tartalom mellett 4,07 %-os vesztés jelet mutat) 70,7 % montmorillonit tartalomnak felel meg. E bentonit centrifugálással tisztított mintájáról készített TG-felvétel szerint az OH-gyököknek megfelelő súlyvesztés (6. ábra 34a görbe) 4,1 %, vagyis a bentonit akkor a Little Rock-ihoz hasonlóan kb. 96 % montmorillonitot tartalmaz. Ez jó egyezésben van azzal, hogy a centrifugálás durva maradéka 24,5 % volt.

A montmorillonit tartalom e viszonylag pontos meghatározását zavarja ebben a hőmérséklet tartományban ugyancsak súlyvesztés jelet szenvedő egyéb ásványok jelenléte. A zavaró hatás odáig mehet, hogy a meghatározás nem végezhető el. A közölt módszerekkel a montmorillonit tartalom a megvizsgált rétegekben kb. 15–79 % között ingadozik.

A bentonitok röntgen vizsgálata. A 17 montmorillonit tartalmú réteg csaknem mindegyikének eredeti mintájáról vagy szemmagyság szerint szétválasztott frakciójáról röntgenfelvételt készítettünk (90° sugarú Debye—Scherrer kamrával CuK_α sugárzással) az ásványok összetételének pontosabb meghatározására.

A röntgenfelvételek adataiból kitűnik, hogy a bentonitok a montmorillonitot kivül egyéb ásványokat is tartalmaznak, legtöbbször kvarcot, kisebb mennyiségben klinoptilolitot, adularit és némelykor kalcitot. A kvarc főleg az alsóbb bentonit rétegekben játszik fontosabb szerepet, a felsőbb rétegekben viszont a klinoptilolit megjelenésével háttérbe szorul. Az adularit kis mennyiségben az O 30, nagyobb mennyiségben az O 36 mintában van.

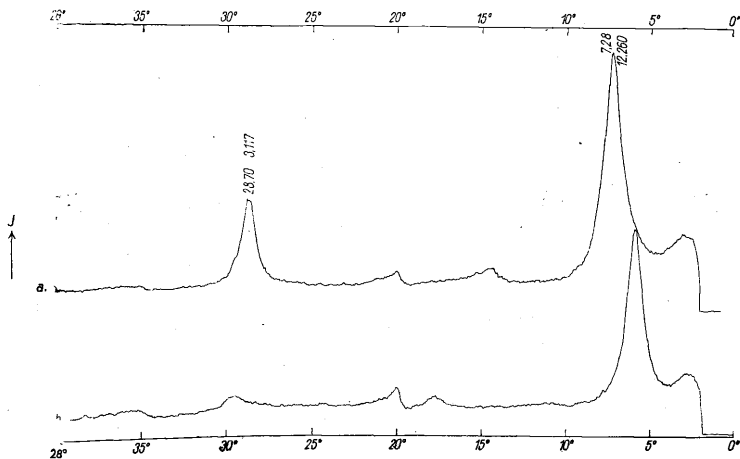
E rétegekben előforduló Na-montmorillonit röntgenográfiai sajátosságait az O 30 bentonitból centrifugálás útján tisztítással nyert minta diffraktométeres felvételén tanulmányoztuk. Fontos kiemelni, hogy a természetes Na-montmorillonit diagramja sajátos eltérést mutat a magyarországi természetes Ca-montmorillonitokétól. Ebben a természetes Na- és Ca-montmorillonitok közti bizonyos szerkezeti különbség megnyilvánulását látjuk. A 7. ábrán egymás alatt tüntettük föl az O 30 Na-montmorillonit és a gyöngyösoroszi (Magyarország) igen tiszta Ca-montmorillonit diffraktométerrel felvett diagramját. E felvételeken is jól látható a kétféle montmorillonit röntgendiagramjának különbsége. E különbséggel hozható összefüggésbe a víz-montmorillonit rendszer, eltérő sajátossága a természetes Na- és Ca-montmorillonitok esetében. Míg a Na-montmorillonit, mint a jelen esetben is, kitűnő reológiai tulajdonságokkal rendelkezik (a tiszta ásvány 1 % szilárd anyagot tartalmazó vizes szuszpenziója szilárd pasztát alkot), rendkívül jó duzzadóképeséggel tűnik ki, könnyen alkot szerves komplexeket, eddig a természetes Ca-montmorillonitok e sajátosságokat nélkülözik és mesterséges Na-bentonittá való átalakításuk során sem érik el hasonló mértékben a természetes Na-formák sajátosságait. Ennek oka a természetes Na- és Ca-montmorillonit szerkezetének némi eltérésében állhat, melyet részletesen más-helyütt tárgyalnak a szerzők.

c) Zeolitosodott, földpátosodott piroklasztikumok

Az ondi XIX sz. fúrás 217–159 m és a mezőzombori fúrás 291,5–139,8 m közötti átalakult piroklasztikumai külső tekintetre rendkívül egyöntetű, egymáshoz megkülönböztethetetlenül hasonló fehéres, világos szürke, világos zöldes árnyalatú 0,1–1,0 cm nagyságú hófehér, vagy sötétebb horzsaköves zárványokat tartalmazó kőzet. Mikroszkóppal vizsgálva a kőzet rendkívül aprószemű ásványok halmaza, melyben csak elenyésző mennyiségben fordul elő egy-egy plagioklász vagy kvarc kristály.

RTG, DTA, TG vizsgálatok. A kőzetet először Mándy T. vizsgálta Debye—Scherrer felvétel útján és a kristályos komponens zömét heulanditnak minősítette. Igen részletes és több irányú vizsgálat után megállapítottuk, hogy az átalakulási termék nem heulandit, hanem ahhoz főleg szerkezetileg igen hasonló klinoptilolit, melyet a Debye-Scherrer diagramok nagy hasonlósága miatt a legutóbbi időkig általában heulanditnak tartottak.

Az ásványt először a Wyomingi Hoodoo hegységből P i r s s o n ismertette 1890-ben és azt az alk: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10:6,6$ összetétellel a ptilolithoz igen közelállónak



7. abra. Na- és Ca-montmorillonit röntgendiffraktogramjai. a) Na-montmorillonit, b) Ca-montmorillonit
Abb. 7. Röntgendiffraktogramme des Na- und Ca-Montmorillonits. a) Na-Montmorillonit, b) Ca-Montmorillonit

találta. Schaller 1923-ban az anyag újrvizsgálása során monoklin szimmetriát állapított meg és a mordenittől és ptilolitól való megkülönböztetés céljából a klinoptilolit elnevezést ajánlotta.

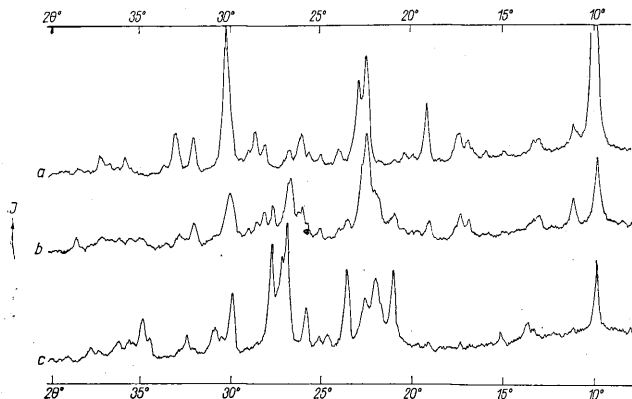
Hey és Bannister azonban a röntgenfelvétel útján meghatározott síktávolságokat, majd a Yale egyetem gyűjteményének kristályáról „a” tengely körüli forgatással készített felvételt teljesen azonosnak találta a heulanditéval és így a klinoptilolit elnevezést feleslegesnek találta. A heulandittól optikai sajátágaiban mutakozó eltérés okát Bannister a nagyobb kavasav tartalomban kereste és a Schaller-féle klinoptilolitot „kavasavdús heulanditnak” tekintette.

Az utóbbi 20 évben különböző helyekről nagy tömegű átalakult vulkáni tufákat írtak le, melyekben montmorillonit, hectorit mellett a heulandit játszik nagy szerepet. A fontosabbak: Yellowstone, Dél-Izland, Új-Zeeland, Santa Cruz (California) és Patagonia. Az ezekben található zeolitok azonban optikailag konzekvensen eltérnek a heulanditétól, és a gyakori előfordulásra való tekintettel, mely ügylátszik meglehetősen gyakori földtani folyamat eredménye, Brian Mason és Sand Patagóniából származó anyagon és F. Mumpston a Lінде Társulat laboratóriumában az egész problémakört

újnonnan vizsgálta meg 1960-ban. A vizsgálati eredmények szerint mégis Schaller álláspontját kell helyesnek elfogadni, és a klinoptilolitot önálló zeolit ásványként el kell különíteni a heulandittól.

A Szerencsi-öböl zeolit-tartalmú fúrás anyagáról készített diffraktométeres felvétel meggyőzőtt bennünket is arról, hogy bár csak finom részletekben, de a heulandittól határozottan különböző ásvánnyal, a klinoptilolittal van dolgunk (8. ábra).

Egyes vonalakhoz tartozó síkháló távolságok csekély eltérésén kívül a fő különbség a legfontosabb vonalak intenzitásának eltéréseiben jelentkezik.



8. ábra. A heulandit és a klinoptilolit röntgendiffraktogramja. a-b) Heulandit, c) Klinoptilolit.
Abb. 8. Röntgendiffraktogramm des Heulandits und des Klinoptilolits. a-b) Heulandit, c) Klinoptilolit

Különös, hogy a csekély szerkezeti eltérés ellenére a DTA-görbe igen jelentős eltérést mutat (9. ábra). Míg a heulandit szerkezete 300 C° körül felbomlik és ennek megfelelően e hőmérsékleten nagy endoterm effektus jelentkezik, a klinoptilolit DTA-görbéje az exoterm tartomány felé haladva lényeges változást egyáltalán nem jelez. Különböző hőmérsékletre hevített minták röntgenfelvételei kimutatták, hogy a heulandit 250 C°-on bekövetkező felbomlásával ellentétben a klinoptilolit szerkezete 700 C°-ig épségben marad.

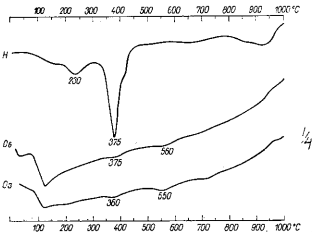
A termogravimetrikus felvétel (10. ábra) szerint a két ásvány igen hasonló módon dehidratálódik. Némi különbség megállapítható abban, hogy a heulandit görbéjén 300 C°-on enyhe törés figyelhető meg. Hasonló különbséget a két ásvány infravörös spektrumában is találtunk. Ugyancsak észleltük számos kutató megfigyelésével összhangban, hogy a heulandit 1,50 törésmutatója helyett az általunk vizsgált ásvány törésmutatója 1,480.

A vizsgálati adatok alapján nyilvánvaló, hogy a Szerencsi-öböl piroklasztikumainak zeolitosodása során képződött ásvány a heulandittól biztosan megkülönböztethető klinoptilolit.

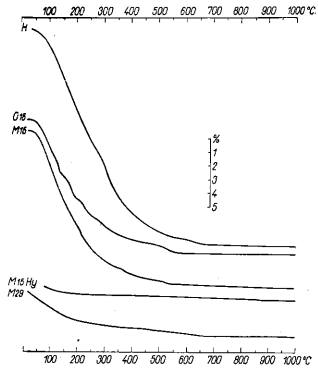
Az átalakult piroklasztikum ásványos felépítésében egy-két rétegtől eltekintve, melyekben autogén adular van túlsúlyban, a klinoptilolit az uralkodó ásvány. Igen tekintélyes vastagságú rétegekben rajta kívül más kristályos összetevő a röntgenfelvételeken nem is jelenik meg. A vonalak élességéből vagy elmosódottságából a diffúz alap-

feketedés intenzitásából változó mennyiségű üveges anyagra is lehet következtetni. A kőzetüveg jelenlétét infravörös spektroszkópiával közvetlenül is kimutattuk. A mezőzombori fúrás felsőbb rétegeiben jelentős mennyiségű krisztobalit és adular is megjelenik, melyek némelykor a klinoptilolit mennyiségét is felülmúlják.

Kalorimetikus vizsgálatok. A zeolitosodás mértékének meghatározása a szokásos eljárásokkal nehézségekbe ütközött. Diffrakciós felvételeken igen zavaró a krisz-



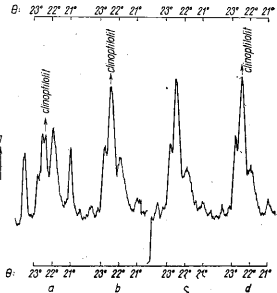
9. ábra. A heulandit és a klinoptilolit DTA-görbéi. H. Heulandit, O₁, O₂. Klinoptilolit – Abb. 9. DTA-Kurven des Heulandits und des Klinoptilolits. H. Heulandit, O₁, O₂. Klinoptilolit



10. ábra. A heulandit és a klinoptilolit TG-görbéi. H. Heulandit, O és M. Klinoptilolit minták – Abb. 10. TG-Kurven des Heulandits und des Klinoptilolits. H. Heulandit, O und M. Klinoptilolit-Proben

tobalit és adular jelenléte. Ezért a mennyiségi meghatározásra kalorimetrikus mérésre visszavezetett eljárást dolgoztunk ki. Miután a hevítésre eltávozó zeolitos vizet az ásvány vízbehelyezése után igen nagy sebességgel újra felveszi, az ezzel együtt felszabaduló hőmennyiség mérése lehetővé teszi a klinoptilolit mennyiségének meghatározását.

A vizsgált kőzet kb. 5 g-nyi mennyiségét 200 C°-on 3 óráig tartottuk. Exszikkátorban való lehűlés és mérés titán keverő kaloriméterben meghatároztuk az 1 g száraz anyagra eső felszabaduló hőmennyiséget. E cal/g-ban kifejezett értékek igen jól összhangban vannak a kiválasztott minták diffraktométerrel készített felvételein a 3,96 kX csúcsok területével (11. a). E mérést a számításba jövő egyéb összetevő, így a kőzetüveg és adular nem zavarja. Pl. a perlit kőzetüveg ilyen módon meghatározott nedvesítési hője mindössze 0,02 cal/g-nak adódott, amely érték a zeolitokéhoz képest elhanyagolható. Hasonlóan csekély az adular nedvesítési hője is. A cal/g értékeket tiszta klinoptilolit etalon hiányában a klinoptilolit tartalom százalékához egyelőre nem rögzítettük. Így a (4a ábra) jobboldalán feltüntetett számoszlop cal/g értékei csupán viszonyszámok, melyek az összehasonlított mintákban levő klinoptilolit arányát jelölik.



11. ábra. A klinoptilolit röntgendiffraktogramjának és a nedvesedési hőjének összefüggése – Abb. 11. Zusammenhang zwischen dem Röntgendiffraktogramm des Klinoptilolits und der Benetzungswärme

d) Adulár tartalmú rétegek

Igen jellegzetes, bár a klinoptilolit képződéséhez képest kisebb intenzitású folyamat a piroklasztikum földpátosodása. A nagy mennyiségű földpátot tartalmazó minták Debye—Scherrer és diffraktométeres felvétele alapján kitűnik, hogy e rétegekben adulár kristályokkal van dolgunk.

A földpátosodás kétféle módon jelentkezik: vagy a klinoptilitosodás kísérőjeként, vagy egy-egy vékonyabb rétegben, uralkodó folyamatként. A mezőzombori fúrás 155—155.4; 255—255.4; 258—258.8; és 260—5—263.8 m közti rétegei csaknem tiszta krisztobalit beagyazásoktól eltekintve kizárólag adulárt tartalmaznak. Az ondi XIX. fúrásban pedig a 184.5—185.3 m réteg áll ugyancsak adulárból.

A másodlagos adulár megjelenését kitűnően lehet tanulmányozni vékony metszetekben polarizációs mikroszkóppal. Azokban a mintákban, melyekben a zeolitosodás kísérőjeként a röntgenfelvételek csak kisebb mennyiségű adulárt mutatnak ki, a mikroszkópi képből az adulár a behullott piroklasztikum egykori szemcséinek szegélyén, mintegy annak kontúráját megvonva jelenik meg. Párhuzamos nikol állásban a klinoptilolithoz képest nagyobb törésmutatója miatt fellépő Becke vonalokról vagy pedig a klinoptilolithoz képest jóval nagyobb kettőtöréséről ismerjük fel az adulárt. A klinoptilolit 0,001 kettőtörése miatt sötét vasszürke és alig különbözik az izotróp kőzetüvegtől. Az adulár vízszintorientált anizotróp körvonalakat alkot, mely teljes lefutásában (1 szemcsén belül) egyszerre olt ki, vagy világosodik meg. Horzsakövekben a kapillárisok irányát követő párhuzamos világos vonalakként, keresztmetszetben pedig párhuzamos nikolállás mellett világos pontokként (Becke vonal) különíthető el a sötét kőzetüvegtől és klinoptilittól. A teljesen adulár tartalmú rétegekben viszont nagy, bizonytalan körvonalú foltok alakjában tűnik fel, melyek keresztezett nikolállás mellett gyakran hullámosan oltanak ki.

A Na-bentonit, klinoptilolit és adulár képződése

Azok a megfigyelések, melyeket az ismertetett képződmények vizsgálata során tettünk, bár a keletkezés alapvető feltételeit körvonalazzák, még sem határozzák meg egyértelműen e képződések keletkezéséhez vezető konkrét folyamat minden részletét. Egyes kérdések értelmezésére azért alternatív elgondolásokat kell figyelembe venni.

A földtani helyzet, ásványos összetétel és mikrostruktúra bizonyossá teszi, hogy a Szerencsi-öböl vizsgált képződményei tengervízben felhalmozódott piroklasztikumok átalakulási termékei. Bizonyos továbbá, hogy az átalakulást végző folyamatok energiaforrása nem endogén eredetű, mint a Tokaj-hegységben általában, hanem a piroklasztikum vízbeni felhalmozódását követő — Powers i értelemben (1959) — regionális jellegű hidrodinamikus, vagy/és petrodinamikus jelenségek.

A kiindulási anyag vulkáni tufa, illetőleg tufit, amely a vizsgálat adatai szerint a szelvény alsó részében 35 An %-al jellemezhető, a riolitnál bázikusabb, zömmel kristályos tufa, magasabb szinten viszont kevés savanyú plagioklással jellemezhető, javarészt kőzetüvegből álló, normális riolitnak megfelelő összetételű tufa.

A jelenlegi kiindulási termékek legjellegzetesebb képviselőiről kémiai elemzéseket készítettünk, melyek tekintve a folyamatok topokémiai jellegét, különösen a zeolitosodott rétegekben jól jellemzik az eredeti kőzetet.

Az elemzési adatokból jól látszik, hogy a mezőzombori fúrás zeolitos képződményei kémiai tekintetben egyöntetű összetételűek. Az ondi fúrás (4 km-rei távolabb) zeolitos anyaga a mezőzomboriéval ugyancsak teljesen egyező és egyúttal nagyon hasonló a B. M a s o n és B. S a n d -féle patagóniai minta összetételéhez. Ez az összetétel normális riolitnak felel meg, ha figyelmen kívül hagyjuk a zeolit magasabb víztartalmát.

Az adulardús rétegekben természetesen jelentősen emelkedik a K_2O -tartalom és csaknem eléri a 10 %-ot.

Az O 34 minta elemzése egy 70 % montmorillonitot tartalmazó réteg kémiai összetételét adja, míg az O 37 és O 40 mintáé az említett viszonylag ép tufitok összetételét tükrözi. Ezek közül az utóbbi agyagos szennyezést alig tartalmaz, úgy hogy ennek összetétele elég jól adja vissza az eredeti kőzet kémizmusát, megerősítve azt a fentebb hangsúlyozott megfigyelést, hogy az alsóbb piroklasztikumok bázikusabbak a felsőknél.

A szuszpenziók p_H értékei (4a ábra) mind erősen lúgos tartományban vannak, a bentonitokéi átlagosan valamivel jobban, mint a zeolitos rétegekéi. Ez arra vall, hogy a leülepedéskor jelentős alkáliionkoncentráció uralkodott.

A felsorolt adatok alapján az ismertett képződmények keletkezésére vonatkozólag a következő kérdések merülnek fel:

1. Mi az oka annak, hogy a szelvény alsó részében a piroklasztikumból bentonitok, felső részéből pedig klinoptilolit és adular keletkezik.
2. Mi az oka annak, hogy a Tokaj-hegységben egyébként általános káliumdúsulással és nátrium eltávózással ellentétben itt a nátrium megkötését (Na-bentonit) tapasztaljuk.
3. Hogyan keletkezik Na-montmorillonit Ca-ionokban dús márgarétegek között.

E kérdések megválaszolása elvileg két különböző genetikai modell alapján

lehetséges:

1. A kiinduló piroklasztikum anyagi-összetételbeli különbsége és
2. az anyagi összetételtől független külső körülmények különbsége alapján.

Az első modell alapján a tufa átalakulási termékeinek különbsége az eltérő alapanyagra vezethető vissza. Kétségtelenül megállapítható a különbség az ondi fúrás alsó és felső szintjének összetételében s úgy látszik a riolitnál bázikusabb és plagioklász tartalmú, főleg kristályos tufából lúgos kémhatású közegben Na-montmorillonit keletkezik. Lehet, hogy ilyenkor szerepe van a földpáthban meghatározott szerkezetben előforduló nátriumionoknak, amelyek átmennek a montmorillonitba, és kölcsönzik annak Na-ásvány jellegét. E topokémiai folyamatot tehát a márga nem befolyásolja.

A savanyú, főleg felső tufából zeolit keletkezik a diagenézis során és pedig nem a Ca-tartalmú heulandit, hanem Na-, K-klinoptilolit, mert az adott földtani környezetben az Na + K túlsúlyban van a Ca-ion koncentrációjához képest.

A klinoptilolit azonban szerkezetileg kevesebb káliumot tartalmaz, mint a kiindulási kőzetüveg. Ezért a kőzetüveg topokémiai átalakulása során K-ionok szabadulnak fel, melyek a szemcsék felülete irányában diffundálnak. Itt a megtorlódás révén a koncentráció annyira növekszik, hogy a kőzetüveg klinoptilolit helyett itt adularba megy át. Ezt a jelenséget nagyobb nyomáson és hőmérsékleten mesterségesen is lehet követni. A klinoptilolit eredeti állapotában hidrotérmálisan kezelve ugyanis $400^\circ C$ -ig is változatlan, kálium-ionok hozzáadásával azonban már $250^\circ C$ -on 12 óra alatt teljesen adularrá alakul át (10. ábra M_{15} és $M_{15}Hy$ görbe). Ez a mechanizmus kitűnően magyarázza a mikroszkópi képet, melyben az adular a szemcsék szegélyén jelenik meg.

A zömében adularos rétegek képződését megnövekedett K-tartalmú üveges piroklasztikum kiindulási anyaggal magyarázzuk. E nagyobb K-tartalmú magma a differenciáció vagy a mellékkőzetből felvett K-tartalom révén (S z á d e c z k y - K. E.) periódikusan előállhat a magmatartók felsőbb részében.

A szelvény képződményeinek keletkezésében a külső körülmények változásának bizonyára kisebb szerep jut.

A Na-montmorillonit képződését azonban kézenfekvő módon magyarázhatjuk a piroklasztikum tengervízben bekövetkezett hidrodigenetikus átalakulásával. Ezt látszik igazolni az a megfigyelés is, hogy a szelvényben mindig csak a vékony tufa (tufit)

rétegek bentonitosodtak, míg a vastagabb rétegek változatlanok maradtak. Ugyanis a vékony rétegek általában lassú vulkáni anyagszállítás termékei, melyek így hosszú időn át érintkezettek a tengervízzel; a gyors anyagszállítással kapcsolatba hozható vastagabb rétegekben, az egymás fölé rétegződő anyag azonban hamarosan elzárja az alatta fekvő réteget a tengervíztől.

Másrészt a tengervíz jelenlétével magyarázhatjuk a bentonit Na-jellegét, mert a tengervíz 1000 egységében mindössze 0,4001 egységnyi Ca^{2+} -ion van, 10,5561 egységnyi Na^+ -ionnal szemben (R a n k a m a) s így a felépülő agyagásvány szerkezetébe a tömeghatás következtében kicserélhető kationként Ca^{2+} helyett Na^+ -ionok épülnek be.

A teljes szelvény képződményeinek keletkezése nem vezethető vissza a külső körülmények változására, mert a zeolitos rétegek is marin eredetűek és a zeolitosodás, mintegy átmenetként kisebb mértékben már a felső bentonitos rétegekben is jelentkezik. Kétségtelen, hogy a tengervízben végbemenő és eltérő ásványos összetételre vezető folyamatok kiinduló anyagai is eltérőek, nemcsak kémiai összetétel tekintetében, hanem abban is, hogy az alsó bázikusabb tufák kristályosak, míg a felső savanyúbbak nagy részben üveges jellegűek voltak. Az előbbiből bentonitok, az utóbbiból klinoptilolit keletkezett.

Bildung von Na-Bentonit, Klinoptilolit und Kalifeldspat aus dem Rhyolithuff des Szerencs-Beckens

DR. E. NEMECZ — DR. GY. VARJU*

Verfasser beschreiben den geologischen Bau des im SW-Raum des Tokajgebirges von den Ortschaften Szerencs, Mád und Ond umrandeten Szerencs-Beckens auf Grund der Bohrprofile. Sie erörtern ausführlich den mineralogischen Aufbau der in den Profilen vorkommenden Gesteine und weisen darauf hin, dass das bisher für Heulandit gehaltene Hauptmineral der massenhaften Trasse eigentlich Klinoptilolit sei. Es wird ausserdem auf die ausgezeichneten rheologischen Eigenschaften des im Profil auftretenden Na-Bentonits und auf die wichtige praktische Bedeutung der durch Adularisierung zustandekommenen Bildungen hingewiesen. Was die Genetik der dargelegten Mineralien betrifft, könnte, nach der Ansicht der Verfasser, meistens eine hydrodiagenetische Umwandlung des Tuffs in Betracht kommen.

* Acta Geologica. Tomus VI. 1962. pp. 389—427, völliger Text in englischer Sprache.

A SZEGILONGI KAOLIN GENETIKÁJA

DR. VARJU GYULA—MÁNDY TAMÁS

(VII.—VIII. táblával)

Összefoglalás: A dolgozat a szegilongi kaolinelőfordulás genetikai kérdéseit kívánja tisztázni, s ezzel összefüggésben a telep anyagának részletes ásvány-kőzettani vizsgálatát is ismerteti.

A földtani [viszonyok alapos mérlegelése igazolja, hogy a telep kétségtelenül hidrotermális, nem pedig áthalmazott eredetű. A kaolinosodási folyamat ismert geokémiai mozzanatai jól követhetők a szegi előfordulás esetében is. Bizonyítható, hogy a nagy mennyiségű SiO_2 eltávozása és az intenzív alkáli-mobilizáció a telep alatt levő hatalmas alkáli-dús riolittufa-összetlen át felszálló hidrotermák következménye. A magas vastartalom ellenére észlelt fehér szín a vasnak a kaolinit rácsába való beépülésével magyarázható. A kaolinképződés közbeni p_H - és redox-viszonyok változásait is részletesen elemzi a dolgozat.

A második rész szerteágazó vizsgálati anyagából megállapítható, hogy a szóban forgó kaolinit igen rosszul kristályosodott, s kristályrácsának rendezetlensége a fireclay-állapothoz van közel. A szerzők ezzel kapcsolatosan számos érvel alátámasztva kifejtik azon nézetüket, hogy a kaolinit és fireclay, mint ásványok éles megkülönböztetése közetekben nem indokolt.

A szegilongi kaolin érdeklődésre tarthat számot, mind tudományos, agyagásvány-genetikai, mind pedig gyakorlati, tűzállóanyagipari nyersanyag szempontjából. Az első vonatkozásban hangsúlyozandó a Tokaji-hegység magas SiO_2 -tartalmú, üveges vulkanit-jainak agyagosodása során végbemenő Al-dúsulás körülményeinek felderítése, a második vonatkozásban pedig az igen jó minőségű, nemesített szegi kaolin-készletek növelését szolgáló, új előfordulások felfedezését lehetővé tevő földtani kutatási elvek megismerése. Ennek érdekében a keletkezés alapvető folyamatainak megállapításán túlmenően még több fontos részletkérdést is tisztáznunk kell, illetve azokat be kell illeszteni abba a genetikai képbe, amelyet a szegi kaolin előfordulás kapcsán felvázolunk.

Az anyakőzet és a kaolin átlagos összetételének összehasonlítása azt mutatja (I. táblázat), hogy az üvegtufa SiO_2 tartalmának 40 %-a eltávozik az átalakulás

I. táblázat

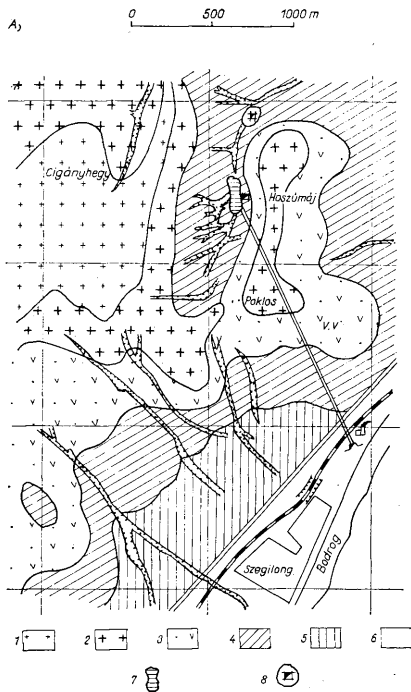
	Anyakőzet (üvegtufa)	Meta- vulkanit (kaolin)
SiO_2	76,0	47
Al_2O_3	11,3	34
Fe_2O_3	1,5	4
CaO	0,8	1
MgO	0,4	0,4
alkáli	5,5	0,0
izz. vesz.	4,7	14
	100,2	100,4

folyamán. Tisztázni kell tehát a kovásv eltávozásának körülményeit, mert csak ezzel együtt lehet értelmezni az Al_2O_3 -dúsulását is. A szegi kaolin vastartalma magas. A tufa és a kaolin vastartalmát összehasonlítva azt találjuk, hogy szintén dúsul, mégpedig az alumíniumoxidéval teljesen azonos arányban. Kérdés, hogyan történt ez a dúsulás. Meg kell magyaráznunk, milyen módon távozott el a tufa jelentős alkáli, főleg K_2O -tartalma. A genetikai viszonyok határozták meg a kénrtalom fellépését és jellemzőit. mennyiségén kívül előfordulási módját is.

Végül, de nem utolsó sorban kapcsolatot kell teremtenünk a kaolinit keletkezési körülményei, valamint fizikai, ásvány-közettani, műszaki tulajdonságai között, amilyen a kristályosodottság, homogenitás, plaszticitás, égetéskor fellépő repedezés, magas vastartalom ellenére fennálló — baritra vonatkozó — fehérség (76—85 %).

A telep fekvése (és egyben anyakőzete) több száz m vastagságú riolittufa-összlet.

A hidrotermák a fekvőben levő vastag riolittufából tekintélyes mennyiségű alkáliát mobilizálhattak és hoztak fel a magasabb tufaszintekre. A közvetlen magmatikus alkáliaszolgáltatást ezért a mi esetünkben kikapcsolhatjuk. Bár érdemes emlékeztetnie idézni Varju Gy. 1956 évi megfigyelését, mely Tolcsva környékén kiterjedt kálimetaszo-

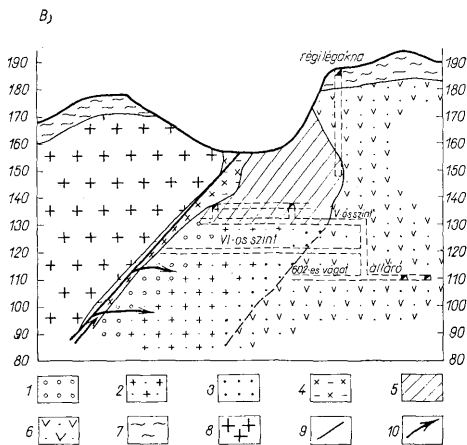


I. ábra. A szegilongi kaolin földtani helyzete. A) Földtani térkép. (Frits József szerint) Magyarázat: 1. Piroxénandezit, 2. Pseudoagglomeratumos andezit, 3. Horzákútfa, 4. Nyírok, lejtőtörmelék, 5. Löss, nyírok, 6. Áradmány, 7. Szegilongi kaolimbánya, 8. Szegilongi régi kaolimbánya

Abb. 1. Geologische Lage des Szegilonger Kaolins. A) Geologische Karte. (nach J. Frits). Erklärung: 1. Pyroxenandesit, 2. Pseudoagglomeratischer Andesit, 3. Bimsteintuff, 4. Lösslehm, Gehängeschutt, 5. Löss, Lösslehm, 6. Alluvium, 7. Szegilonger Kaolingrube, 8. Alte Kaolingrube bei Szegilong.

Рис. 1. Геологическое положение Сегилонского каолина. А) Геологическая карта по И. Фричу. Легенда: 1. Пироксеновый андезит, 2. Псевдоагломератовый андезит, 3. Бимзовый туф, 4. Саман, осыпь, 5. Лесс, саман, 6. Наносы, 7. Каолиновое месторождение в с. Сегилонг, 8. Старый каолиновый карьер в с. Сег

matóizist talált a magas K_2O -tartalmú riolitok szomszédságában. Az átlagosan 2,5 — 3,2 % Na_2O és 3,5 — 4,0 % K_2O -tartalmú, vastag riolituffa összleten áthaladó felszálló hidrotermák az alkáliák oldódása folytán feltétlenül lúgos kémhatásúakká váltak. Az eleinte hosszabb időn át meglehetősen tömény, nagy p_{H-} -jú oldatok a montmorillonit, a nagy káliumfelesleg miatt méginkább az illit keletkezésének kedveztek. A Tokaj-hegységi hidrotermális folyamatok első szakaszára jellemző a nagy mérvű Na-mobilizálás és a helyi K-feldúsulás. Ebben a folyamatban képződik a fúrásokban oly gyak-



B) E—D-i földtani szelvény. M a g y a r á z a t: 1. Fehér kaolin, 2. Sárga kaolin, 3. Pirites fehér kaolin, 4. Barna, szürke, vörös agyag, 5. Lefejtett rész, 6. Kőpor, riolituffa, 7. Nyirok, 8. Andezit, 9. Törés-vonalak, 10. Hidrotermák útja

B) N—S-liches geologisches Profil. E r k l ä r u n g e n: 1. Weisser Kaolin, 2. Gelber Kaolin, 3. Pyrithaltiger weisser Kaolin, 4. Brauner, grauer, roter Ton, 5. Abgebauter Abschnitt, 6. Gesteinstaub, Rhyolithuff, 7. Lösslehm, 8. Andesit, 9. Bruchlinien, 10. Wege der Hydrothermen

B) C—Ю-й геологический разрез. Л е г е н д а: 1. Белый каолин, 2. Желтый каолин, 3. Пиритовый белый каолин, 4. Коричневая, серая, красная глина, 5. Отработанный участок, 6. Каменная пыль, риолитовый туф, 7. Саман, 8. Андезит, 9. Линии разломов, 10. Пути гидротерм

ran jelentkező kőzettípus, mely csak 0,1—0,3 % Na_2O -t és 4—7,8 % K_2O -t tartalmaz. A montmorillonit és az illit tisztán igen ritkán jelentkezik. Legtöbbször kevert agyag-közeteket találunk, melyet még tovább komplikál, hogy a kaolinit csoport agyag-ásványai is felismerhetők helyenként ezekben a kőzetekben. A szegi előfordulás fontos bizonyíték, hogy a telep szélén, több minta röntgenelemzése határozottan ki, mutatta mind az illit, mind a montmorillonit jelenlétét.

Szegi esetében az általánosan ismert kaolinosodási folyamaton kívül azonban számolnunk kell még egy, a kifejezett kaolinosodást időben megelőző hatással, amely lehetővé tette a nagy mennyiségű SiO_2 eltávozását. A Tokaj-hegységi kaolin-előfordulásainak legtöbbször — Bomboly, Végardó, Mád-Királyhegy, Ond, Monok — a kaolinitképződéskor felszabaduló SiO_2 , a helyszínen marad, és vagy finom eloszlásban, belső elegyedésben vagy vázszerűen, összeállóan a kaolinkőzet szerves részévé válik. Ez természetes, ha figyelembe vesszük, hogy a SiO_2 kilúgozása csak erősebben lúgos, 7,5-nél nagyobb p_{H-}

értékeknél következik be, a kaolinit képződéséhez viszont ellenkezőleg, a p_H csökkenésének kell bekövetkeznie.

Ezek szerint a szegi telepben a SiO_2 eltávozásának meg kellett előznie a kaolino-sodási folyamatot. A kérdés megoldását a hatalmas, összefüggő riolittufa összletben kell keresnünk. Ez az összlet az áthaladó felszálló hidrotermák számára szinte kimeríthetetlen alkálitartalékot jelentett. Az elbomlás — illitesedés — kezdetén a telep alsó zónája a káliumot folyamatosan lekötötte, ezzel az oldat p_H -ja némileg csökkent a magasság függvényében. A káliummal való telítődés szintje a folyamat előrehaladása folytán mind feljebb emelkedett. A mélyebb, már átalakult agyagközettestre egyre friss, erősen alkálikus hidrotermák hatottak, s az ott talált agyagásványokból egyre több SiO_2 -t lúgoztak ki.

A mobilizált kovasav a felsőbb szintekre távozik, ahol kovasavas cementáció, illetve Si-metaszomatózis útján a kovasav mennyiségétől és a tektonikai preformációtól függően kisebb-nagyobb kiterjedésű kovasapkákat vagy takarót hoz létre, másutt a kovasavas oldatok felszínre lépnek, s limnokvarcit-rétegeket eredményeznek. L e n g y e l E. az agyagásványosodás folyamatában ezeknek oldatokat lefojtó hatásuk miatt nagy jelentőséget tulajdonít. A szegilongi kaolin-tözmzs felett kovásodás nem ismeretes. A fúrá-sok és a vágatok azt mutatják, hogy a kaolin-tözmzstől kifelé haladva 6-10 m-nél a viszony-lag laza piroklasztikum kovasavval cementált.

Az illitben, montmorillonitban, tehát még a kaolinitá alakulás előtt, egy Al_2O_3 és Fe_2O_3 dúsulási folyamat játszódott le. Ha összehasonlítjuk a Tokaj-hegység egyes illit-közeteinek és montmorillonit-közeteinek Al_2O_3 -tartalmát az ismert külföldi mintáké-val, szembetűnő a hazaiak magas értéke.

II. táblázat

Illitek		Montmorillonitok	
lelőhely	Al_2O_3 %	lelőhely	Al_2O_3 %
Illinois (Fithian)	25,9	Montmorillon	19,8
Skócia	20,4	Wyoming	20,1
Olaszország (Capalbio) ...	27,3	Mexico	19,0
Németo. (Geoschwitz) ...	21,7	Arizona	17,2
Füzérradvány	26—32	Tokaji-hgs.-Koldu	25-ig

Az idézett hazai minták olyan kőzetek, melyekben a kaolinité válás átmeneti fázisát jelző Al-dúsulás már végbement. Ezzel szemben az Ond környéki illites kőzetek Al_2O_3 -tartalma 11-16 %.

Az erős alkálikus kilúgzás mintegy „előkészítette” ezeket az ásványokat a kaolino-sodáshoz, mely folyamat ezekután nem tett már szükségessé túl nagy kémiai anyag-mozgatást.

A hollóházi kaolin-képződést Székyné Fux V. hasonlóan hosszantartó hidrotermális tevékenységgel értelmezte. Ennek során a p_H fokozatosan csökkent, s ez a kérdéses terület bizonyos részein (pl. telérek központi része) savanyú közegre jellemző ásványok — kaolinit-képződéséhez vezetett, az előzőkben keletkezett montmorillonit és illit átalakulásával.

Az üvegtufákból való kaolinképződés intenzív mobilizációt igényel, különösen nagy Si-eltávozást. Mert míg a hasonló összetételű gránit esetében a SiO_2 nagy része könnyen eltávolítható (kiiszapolható) homok formájában a kaolinkőzetben marad, addig a riolit és riolittufa kaolinoknál a természetes folyamatból kívánjuk ennek a felesleges kovasavnak az eltávolítását. Ellenkező esetben ugyanis a vázkovasav, vagy a rendkívül

finomszemű — a kaolinit kristály méreténél nem sokkal nagyobb, 5 mikronnál kisebb, — hintve, illetve aggregátumokban jelentkező kovasav ásvány (krisztobalit, kalcedon, kvarc, opál) csak igen nehezen távolítható el.

Mint már említettük, több kutató a kaolinképződés fontos feltételének tartja az oxidált környezetet. Ez a feltétel a szegi kaolin esetében biztosítva volt.

Nem könnyű azonban ennek kialakulására elfogadható magyarázatot keresni. A Tokaj-hegység más előfordulásainál pl. Bomboly, Mád—Királyhegy, a felszíni eredetű leszálló vizek hatásának szerepe nyilvánvaló. A jelen esetben is ennek kialakulását tisztán endogén okokkal nehezen tudnánk értelmezni.

Az exogén eredetű oxidáció nem egyetlen lépésben, hanem pulzáló folyamatként ment végbe. Ez az utómagmás geizír-működésre igen jellemző. Időközönként meg-megszakította a primér hidrotermális működés. Amikor azonban az előbbi túlsúlyra jutott, az előző fázisokban keletkezett hintett pirit oxidálódott, s részben ferrivas-ásványok keletkezéséhez vezetett, részben különösen savanyú kémhatású zónák kialakulását tette lehetővé. A telep jelenlegi állapotában is ez a hatás az uralkodó. A kaolinkőzet SO_3 -tartalma elég magas: 0,5—2,0 %. Ennek egy része J u h á s z Z. vizsgálatai szerint forróvízzel kioldható, tehát a piritbomlásra keletkező kénsav teljes leközödése még nem fejeződött be. Az érélyes oxidációt mutatja az a tény, hogy a rózsaszínű kaolimból csak Fe^{III} -ásványt — hematitot — lehetett bromoformos centrifugálással elkülöníteni.

Erre utalnak a kaolinban kisebb-nagyobb fészkekben és csíkokban előforduló fekete mangános göcök is. Ezek röntgenvizsgálata felderítette, hogy sok amorf anyag mellett v e r n a d i t ből állnak. A vernadit ritka, $\text{B e t y e h t y i n}$ által az Urálból leírt mangán^{IV} oxididhidrát: $\text{MnO}(\text{OH})_2$, szerkezete a piroluzitével rokon, pszeudotetragonális, de annak csak legintenzívebb reflexióit mutatja kis eltolódással és erősen kiszélesedve, a kristálykák tehát kolloid méretűek. Érdekes, hogy $\text{B e t y e h t y i n}$ eredeti munkájában tengeri eredetű telepen találta, feltehetően karbonátos ércből mállással keletkezve, homokos agyag cementáló anyagaként. Az itt leírt előfordulás tehát a vernadit megjelenési körét genetikai szempontból új irányban bővíti.

Visszatérve a szegi telep redox-viszonyaira, meg kell említenünk azokat a tényeket is, melyek az endogén-exogén, illetve oxidatív-reduktív tényezők váltakozó túlsúlyára, pulzálására utalnak.

A szegi bánya előzőekben ismertetett K-Ny -i szelvényén 3 övet tüntettünk fel Ny -ról K -felé haladva:

- I. öv fehér kaolin
- II. „ limonit „
- III. „ fehér pirites kaolin

Az övek helyzete kétségtelenné teszi, hogy a jelenleg ismert szegi kaolin-előfordulás Ny -i lehatárolását jelentő, vörös agyaggal, breccsával és andezittörmelékekkel kitöltött töréseken közlekedő víz a pirit oxidálásához és a legerősebb vízmozgás övében a vas kilúgozásához vezetett. Piritesedett fiatal folyamatok is eredményeztek, ezek elbontódása itt-ott ugyancsak megfigyelhető. Erre a sokszorosan összetett folyamatra vezetőket vissza a szegi bánya kaolinjának igen változatos redox értékei.

Itt kell megemlékezni arról, hogy az első osztályú fehér kaolin épp úgy, mint a III-ik öv pirittel hintett kaolinja 2,5—3,2 % Fe_2O_3 -t tartalmaz. Az eddigi vizsgálatok alapján fel kell tételeznünk, hogy az elterjedt felfogással ellentétben ennek csak kisebb része hozzáelegyedett vas-ásvány, nagyobb része a kaolinit kristályrácsába van beépülve és az alumíniumot helyettesíti. J u h á s z Z. mérései szerint az eredeti vastartalomnak csupán mintegy 30 %-a oldható ki sósav + salétromsav elegyével. Ezzel kapcsolatban azonban érdekes az a megfigyelés, melyre már a genetikai résznél is utaltunk, hogy az anyagközvetben

és a kaolinitban az Al_2O_3 és Fe_2O_3 aránya megközelítéssel azonos. Ez is azt bizonyítja, hogy a két elem útja a kaolinosodás folyamán párhuzamosan futott. Valószínű, hogy a mállás közbeni lebomlás nem haladt egészen az ionos állapotig, mert ekkor több lehetőség nyílt volna a vas és alumínium elkülönülésére, hanem rácsőredékek, koordinációs csoportok változatlanul léptek át a kaolinit kristályrácsába. Égetéskor ez a vas a mullitba is képes beépülni, s így olyan minták is fehérre égethetők, melyektől magas vastartalmuk folytán ezt nem váránk.

A vas ionok rácsbaépülésének folyamata a lúgos p_{H} -jú szakaszban ment végbe, s nem az anyakőzet, hanem a hidroterma jellemzője. Eddigi adataink szerint ez a szarmata szelvény adott szintjére jellemző.

Hasonló jelenséget mutat a titán is. Mennyisége az alumínium-tartalom növekedésével parallel emelkedik, s minden bizonnyal az oktaéderes koordinációban az alumíniummal van izomorf helyettesítésben.

Érdeklődésre tarthat számot a vas-oxidációs fok (O_{Fe}) tanulmányozása. Ez az érték, melyet Goldschmidt és Szádeczky nyomán az analitikailag kapott ferro- és ferri-oxid mennyiségéből képzünk, igen érzékenyen mutatja a kőzet oxidációs állapotát.

$$\frac{2 \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}} = C_{\text{Fe}}$$

Szádeczky hazai és külföldi kaolinelemzésekből számított O_{Fe} értékeket ad meg, ezek az értékek 12–253 között szórtak, középvérték 77, s mint ilyen, a kaolinit az agyagásványok sorában közel a legintenzívebb oxidációs állapotnak felel meg, összhangban az általános genetikai sémával.

A szegi telepből származó több mint 100 minta analitikailag meghatározott vastartalma igen tág határok között ingadozik. Az Fe_2O_3 0,46–4,37 % között (néhány 8–10 %-os kiugró értéket itt nem szerepeltetünk), az FeO 0,0 – 1,61 % között mozog, az összes elemzés átlagértéke 1,52, illetve 0,51 %. Az összetartozó Fe_2O_3 – FeO mennyiségek azonban általában nem tükrözik ezt az arányt. 97 mintára mi is kiszámítottuk az O_{Fe} értékeket, ezek szerint azok 0,72-től 125,0 között mozogtak, tehát rendkívüli szélsőségeket találtunk. Akadnak közöttük olyanok, melyek kifejezetten redukív környezetre utalnak. Középvérték 15,1, a kaolinitek átlagánál lényegesen alacsonyabb. A nagy különbségeket mutató minták olykor egymáshoz igen közel eső lelőhelyekről származnak. A kaolintestből származó néhány jellemző számadatot táblázatban mutatunk be.

III. táblázat

$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	FeO%	O_{Fe}
37,3	1,24	1,11	2,23
36,6	1,86	0,09	41,35
33,9	2,98	0,05	119,0
34,4	2,79	0,31	18,0
36,2	0,57	1,59	0,72
36,9	1,65	0,35	8,9
18,3	0,64	0,35	3,66
24,2	0,52	1,14	0,91
14,7	0,78	0,07	22,3

Meg kell jegyezni, hogy a kaolinit Al_2O_3 -tartalma és az O_{Fe} oxidációs fok között semmiféle kapcsolatot nem lehet felfedezni. Mindez csak úgy magyarázható, ha a telep hasadék és törésrendszerében igen változatosan ható, különböző irányú oxidációs és redukációs folyamatokat tételezünk fel, melyek az alumínium dúsulásától függetlenek.

A szegi kaolin lényegileg igen rosszul kristályosodott kaolinitot tartalmaz, átmeneti ásványközettani állapotot jelent a bázikus alumínium hidroszilikátok és a jól kristályosodott kaolinit-dickit között. E tulajdonságok kialakulásának fontosabb tényezői:

1. A hidrotermák viszonylag magasabb p_H -ja. A jól kristályosodott bombolyi és Mád- királyhegyi kaolinra jellemző a vasmentesség (Fe_2O_3 0,0x %), míg a szegi kaolinban rácsba épült vasat és piritbomlásból származó sárga vasas szennyezést találunk.

2. Az előzőekben ismertetett igen változó redox viszonyok.

3. A szegi kaolin előfordulás mélyebb térszíni helyzete, ennek következtében a felszíni hatások, mindenek előtt a leszívárgott vizek oxidáló hatása kevésbé érvényesülhetett. Ezek között mind átlagos, mind szélsőséges Al_2O_3 tartalmú minták helyet kaptak.

4. A hidrotermák viszonylag alacsony hőmérséklete.

5. A sok elektrolitot tartalmazó közegben a finom szemcsés kaolinit koagulált állapotba került. Jól megfigyelhető ez az elektronmikroszkópi felvételeken, melyeket az ásvány-közettani vizsgálatok között mutatunk majd be.

A szegi kaolin keletkezésének kérdéséhez tartozik a hidrotermákat szállító törések térbeli elhelyezkedése, iránya, illetve a közelben levő andezit szerepe.

A szegi kaolin-előfordulás a tömzsős teleptípushoz tartozik. A kaolintest csapása. ÉÉK — DDNy, dőlése Ny-i.

A Tokaj-hegység riolituffaira jellemzők a szakaszosan felnyíló törések, melyek az egész tömzsős agyagosodást preformálják. Az ilyen telepben a hasadék fő irányának meghatározása nagyon nehéz, mert a tömzs morfológiai adottsága ezt nem mindig tükrözi.

A lávák kontaktusában végbemenő agyagosodásra több szerző utal. A jelenleg folyamatban levő kutatás ennek a kérdésnek vizsgálatát végzi. Az eddig lemélyített fúrások nagyobb látatestek kontaktusában sem találtak számottevő agyagosodást. Ezek alapján egyelőre nem tartanánk indokoltnak a szegi kaolinodást a közelben levő andezithez kötni. Ez ellen szól az is, hogy a szegi bányától K-re levő Hosszúmaj és Poklos andezitjei felé a kaolintest elhatárolását az anyaközetet adó el nem bontott riolituffa jelenti. A Ny-i szürke-, illetve vörös agyag határ értelmezését a jelenleg kihajtás alatt levő táro fogja lehetővé tenni.

A látatestek a törések helyzetét sokszor meghatározzák, mivel a felszakadás a mechanikus igénybevételt legkevésbé tűr érintkezés.

A kaolin-kutatást végzőknek nem szabad megfeleltetniük a Tokaj-hegység riolituffaiban általánosan jelentkező csapatosan kialakult parallel törésekről sem.

A telep genetikai kérdéseinek tisztázása után ásvány-közettani vizsgálatokat ismertetjük*. A kaolintest homogenitásának, s a határoló kőzet összetételének meghatározására nagy számú röntgenvizsgálatot végeztünk. A mintákat különösen a közethatárok mentén igen sűrűn vettük. A nélkül, hogy a vizsgálatokról hosszadalmas összefoglaló táblázatokat mutatnánk be, csak röviden vázoljuk az eredményeket.

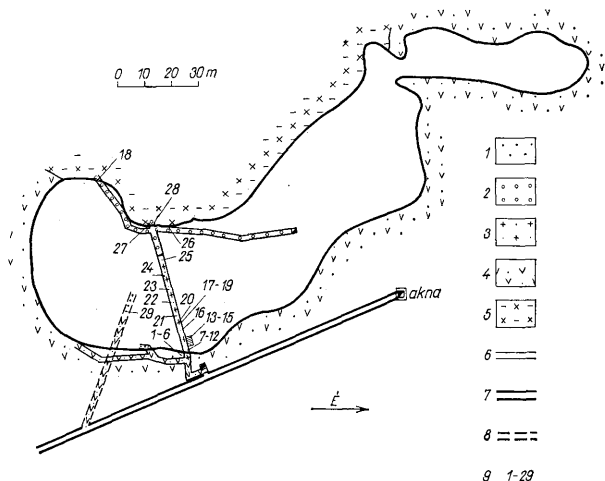
* Köszönetünket fejezzük ki Sántha Pál geológusnak, aki a minták begyűjtésében segédkezett, s aki a szegi bánya földtani viszonyairól közölt értékes adatokat. Ugyancsak köszönettel tartozunk a Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutatóintézetének és személy szerint dr. Sasvári Kálmánnak, a diffraktómeteres felvételek elkészítéséért, az Építőanyagipari Központi Kutatóintézetben dr. Takáts Tibornak a bombolyi iszapolt kaolinminta rendelkezésre bocsátásáért és a DTA-vizsgálathoz, végül az MTA Műszaki Fizikai Kutatóintézetének Mikromorfológiai Osztályán dr. Rkosi Klárának az elektronmikroszkópi felvételekért.

A kaolintestet dél felől tufaösszlet határolja. Az üvegtufa szemcseösszetétele:

1,5	mm-es szitán fennmarad	0,25— 5,50
1,0	" "	0,75— 9,25
0,6	" "	3,00— 9,00
0,3	" "	9,50—11,00
0,2	" "	9,50—11,00
0,1	" "	31,50—46,50
0,06	" "	15,00—20,40
0,06	" "	átesik
		8,60—17,00

Makroszkóposan az anyag fehér vagy gyengén zöldes, gyakran sötét szürke vagy fekete perlit és obszidián lapillikkel. Ásványtani összetétel: horzsakő törmelék, perlit és obszidián dara, kvarc (max. 1 %), egyes mintákban krisztobalit, ritkán biotit.

A tufa, melyet a bányában „kőpor”-nak neveznek, teljesen vagy csaknem teljesen röntgen-amorf. Igen diffúz gyűrűk formájában egyes felvételeken a krisztobalit, mellette esetleg a kvarc és a földpát egy-két vonala ismerhető fel. A horzsaköves tufa néhol éles, máshol fokozatos minőségváltozással megy át a kaolinba. Az „1. horzsakőpor” jelű minta csaknem teljes egészében kaolinosodott már, a fokozatos átmenetet szemléltetve. A térkép-vázlaton bejelölt réteghatáron, ahol a VI. szint vágata azt harántolja, egészen más kép fogad. A 10 centiméterenként vett minták közül az első és második tipikus amorf



2. ábra. A szegilongi kaolimbánya VI. szintjének földtani térképe. M a g y a r á z a t: 1. Pirites fehér kaolin, 2. Fehér kaolin, 3. Sárga kaolin, 4. Kőpor, riolittufa, 5. Barna, szürke, vörös agyag, 6. VI. szint, 7. Altáró az őrlőhöz, 8. Altáró-színti vágat, 9. A IV. táblázat mintáinak lelőhelyei

Abb. 2. Geologische Karte der Sohle VI der Szegilonger Kaolingrube. E r k l ä r u n g e n: 1. Pyrithaltige weisser Kaolin, 2. Weisser Kaolin, 3. Gelber Kaolin, 4. Gesteinstaub, Rhyolithtuff, 5. Brauner, grauer, roter Ton. 6. Sohle VI, 7. Erbstopfen zur Mahlanlage, 8. Strecke im „Altáró”-Niveau, 9. Fundstellen der in Tabelle IV. angeführten Proben

Рис. 2. Геологическая карта горизонта VI каолиновой шахты Сегилонга. Л е г е н д а: 1. Пиритовый белый каолин, 2. Белый каолин, 3. Желтый каолин, 4. Каменная пыль, риолитовый туф, 5. Коричневая, серая и красная глина, 6. Горизонт VI, 7. Штольня к мельнице, 8. Выработка на горизонте «Альтаро», 9. Места взятия проб, указанных на таблице IV

A minta száma és neve	A kaolinit jellege	Montm.	Illit	Kvarc	Földpát	Egyéb	Amorf
1. Kőpor VI. szint I. minta	—						tisztán
2. Kőpor VI. szint II. minta	Fireclay jelleg		~10				kevés
3. Kőpor VI. szint III. minta	Fireclay jelleg			3	3		kevés
4. Kőpor VI. szint IV. minta	Fireclay jelleg			2	3		
5. Kőpor VI. szint V. minta	Tipikus fireclay			—	3		
6. Kőpor VI. szint 3. minta	Kevéssé	80		15	5		kevés
7. Kaolin telephatár I.	—					Kriszt.	tisztán
8. Kaolin telephatár II.	—						nagyrészben
9. Kaolin telephatár III.	Jól krist. kaolinit						
10. Kaolin telephatár IV.	Fireclay jelleg			2	2		
11. Kaolin telephatár V.	Fireclay jelleg			5	5		
12. Kaolin telephatár VI.	Fireclay jelleg 73			2		Kriszt. 25	
13. Papírkaolin 6.	Fireclay jelleg			3			
14. Papírkaolin 7.	Fireclay jelleg			3			
15. Papírkaolin 8.	Fireclay jelleg			2			
16. Samottkaolin 9.	Fireclay jelleg			3			
17. Mangános hintett kaol. 10.	Közepesen krist. kaolinit					Mn ásv. \emptyset	
18. Fekete mangános bevonat	—			5		Vernadit	nagyrészben
19. Samottkaolin, Mn-gócos alatt 11.	Közepesen krist. kaolinit		~10	5		Mn ásv. \emptyset	
20. Mangángócos minta 12.	Fireclay jelleg			3		Mn ásv. \emptyset	kevés
21. Samottkaolin halv. sárga 13.	Jól krist. kaolinit			10			
22. Samottkaolin fehér 14.	Fireclay jelleg			2			
23. Samottkaolin fehér 15.	Tipikus Fireclay			3			
24. Samottkaolin fehér 16.	Jól krist. kaolinit			3			
25. Samottkaolin szegély 17.	Fireclay jelleg 48.			48	4		
26. Breccsás szegély 18.	Fireclay jelleg 85.			15			
27. Barna krist. homok 19.	Fireclay jelleg 25.	15		55	5		
28. Vörösgyag, vágat vájvég 20.	Közepesen krist. kaolinit			—			
29. Kőpor, altáró végén 21.	—			—		Kriszt.	nagyrészben
30. II. szint, 14. minta	Fireclay jelleg		10	—			

A minták megnevezése előtti számjelzés a 3. ábra megfelelő lelőhelyeire vonatkozik

horzsakő, a harmadiktól kezdve tisztán és határozottan kaolinitből áll a kőzet. E sorban az utolsó minta keverék, benne a kaolinit mellett a horzsakőből származó krisztobalitot ismét megtaláljuk. A határvonal közvetlen közeléből származó minták egyikében a kaolinit kevés illitet is tartalmaz, a másikat viszont uralkodó ásványként montmorillonitot határoztunk meg.

Ittől kezdve egészen a kaolintestet \bar{E} -ről határoló vörös agyagig, egyenletes összetételű kaolinitet találunk. Benne röntgenanalitikailag csupán 2-10 % kvarcszenyvezést találhatunk. Az elektronmikroszkópi felvételek kimutatták, hogy a kaolinitet halloysit is kíséri. Szabadszemmel megkülönböztethető a vágat kezdetén egy keskeny, fehér, hintett piritet tartalmazó redukációs zóna („papirkaolin”), majd hosszabb, egyenletes, ferrivastól sárgásra színezett kőzet („samotkaolin”) következik, melyben az oxidációt a hematiton kívül vernadit foltok is elárulják. A befejező szakasz ismét keskeny és fehér kaolinitből áll.

A kaolinkőzetet lezáró „vörös agyag” ásványtanilag csak annyiban különbözik a fehér és sárga változattól, hogy nagy mennyiségű hematitpikkelyt tartalmaz, de benne ugyanaz a kaolinit található. Ugyanitt fordul elő egy jellegzetes szürkésbarna színű breccsa és homok. Ásványtanilag szoros kapcsolat van a kettő között: a breccsa részben még összeáll, de teljesen elkaolinosodott kőzet, benne még felismerhetők a lapillik, szegkővek határvonalai. Nagy mennyiségű, víztiszta, bipiramisos természetű, jellegzetes vulkáni kvarcot tartalmaz. A homokban a kvarc túlsúlyra jut, a kaolinit s a mellette levő kevés montmorillonit nem képes azt összecementezni. Mindkét kőzet közvetlen hidrotermális átalakulás terméke, ezt bizonyítja a kvarcok épsége, éles töredezettsége, még inkább a mikroszkóp alatt jól megfigyelhető földpát utáni kaolinit (és montmorillonit) pseudo-morfózák.

A szegi kaolinit rosszul kristályosodott. Látható ez az elektronmikroszkópi felvételen, ahogy megfigyelhetjük, hogy a kristályok aprók, körvonaluk rendszeresen nem éles, szabálytalan. A kristálykák csomókba összeállva, koaguláltan helyezkednek el. Az egyes szemcsék átmérője a 0,2 mikront ritkán haladja meg. Megállapítható ez a röntgenfelvételen is, mert vonalai nem olyan intenzívek, mint a jó kaolinitoknál tapasztalható, néhol elmosódottak vagy egybefolyók, s a kímérhető vonalak száma is kevesebb, mint az irodalom megkívánja. Ezek a jellemző körülmények már a radián átmérőjű (57,4 nm) Debye—Scherrer kamrában készült felvételeken is szembetűnők. Azt is lerögzíthetjük, hogy kristályosodottság szempontjából a kaolintesten belül határozottan megkülönböztethetők — szembeszökő földtani törvényszerűségek nélkül — jobban és rosszabbul kristályosodott tartományok.

A rosszul kristályosodott kaolinnal kapcsolatban többször felmerült már a kérdés, kaolinitről vagy fireclayről van-e szó.

Véleményünk szerint a kérdést helytelen ennyire élére állítani. Szigorúan véve a kaolinitnek az olyan ásványt tekintik, melyben a kettős rétegkomplexumok egymás felett mind az a , mind a b tengely irányában ideális rendezettségben foglalnak helyet. Ha a rendezettség csak az a -tengely irányában van meg, fireclay-ről, ha egyikben sem, halloysit-ről beszélünk. A rendezetlenséget bizonyos — nagy felbontóképesség mellett felhasadva látszó — röntgenfrakciós vonalak egybeolvadásáról (4,17 és 4,12 Å, stb.), a DTA-görbén a 100—150 C° közötti dehidratációs endoterm csúcs megnövekedéséről lehet felismerni. A valóságban a helyzet az, hogy a teljes, ideális rendezettség és a teljes rendezetlenség állapota között minden fokozat létezik, és ténylegesen létezik is. A fentebb említett vonalfelhasadás csak a legjobban kristályosodott kaolinitoknál, ott is csak egészen kifinomult röntgentechnikával regisztrálható. A fireclay és kaolinit közötti határvonal a rendelkezésre álló készülékek lehetőségeitől és szubjektív tényezőktől is nagy mértékben függ. A kérdést még nehezíti az is, hogy az egyébként jól kristályoso-

dott, de igen finom szemcsenagyságú kaoliniteknél is megfigyelhetjük a röntgenfelvételeken a fireclay-állapot felé való közeledés jegyeit.

Szeretnénk néhány összehasonlító felvételsorozatot bemutatni, melyen különféle vizsgálati módszerekkel kísérlettünk meg határvonalat húzni a kaolinit és fireclay között.

Elsőül Debye—Scherrer eljárással készült porfelvételek sorozatait mutatjuk be (V. táblázat). Az első felvétel bombolyi iszapolt kaolinitről készült. A minta kb. 25 % finom eloszlású kvarcot is tartalmaz és kaolinit mellett T a k á t s T. és munkatársainak megállapítása szerint részben dickitből áll. Ez a röntgenfelvételen nem zavar, mert a dickit és kaolinit vonalai nagy mértékben összeesnek. A felvételen éles, határozott vonalakat láthatunk, de a felbontás mérsékelt volta miatt a kaolinit és fireclay közötti különbséget eldöntő vonalpárok itt sem különböztethetők meg. Következő felvételünk cserszegtomaji agyagról készült, melyet tipikus fireclaynak tartanak. A különbség rátekinésre szembeszökő: a vonalak élessége kisebb, az alapfeketedés különösen a közeli vonalak között nagyobb, de kimérésnél a d_{hkl} -sorozat már nem mutat mélyreható eltéréseket. Utóbbihoz hasonló a szegi minták legnagyobb része is, valamint a Mezözombor-3. fúrásból származó, a szegihez mindenben hasonló földtani körülmények között talált kaolinit. A zettlitzzi kaolinit röntgenfelvétele a két típus közötti átmenetet mutatja.

V. táblázat

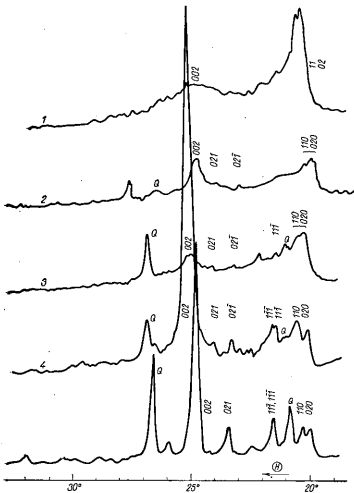
Bomboly	Zettlitz	Cserszegtomaj	Szegi
d_{hkl} I	d_{hkl} I	d_{hkl} I	d_{hkl} I
7,10 10	7,15 10	7,3 8	7,1 10
4,45 6	4,42 8	4,44 7	4,43 8
		4,21 7 Q	
		4,10 10 Kr	
4,15 4	4,15 6	3,78 2	
3,95 3	3,86 3	3,55 2	3,54 5
3,78 2		3,34 6 Q	3,34 2 Q
3,58 9	3,56 7	2,56 5	2,56 5
3,54 3 Q	3,33 3 Q	2,47 5 Q, Kr	2,48 3
3,34 6	2,57 8	2,35 5	2,34 5
2,57 6	2,48 5	2,29 2 Q	2,28 2
2,51 6	2,34 8	2,22 2	2,20 1
2,33 9	2,28 4	2,12 2 Q	
	2,20 2	1,990 2 Q	1,990 1
2,21 2			
	1,988 3		
1,982 4	1,845 2	1,820 3 Q	1,820 1 Q
1,842 2			
1,812 2 Q			

Q = kvarc, Kr = Krisztobalit

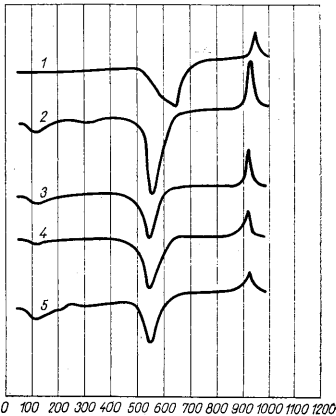
A bombolyi, szegi és cserszegtomaji előfordulásokról röntgen diffraktométeres felvétel is készült (4. ábra). Ezekon jól látható, hogyan csökken a szegi minta esetében a vonalak intenzitása, hogyan olvadnak egyetlen sávba a közeli rácssíkok reflexiói. Ugyanezt találjuk a cserszegtomaji fireclay felvételén. De nem szabad elfelejtenünk, hogy a szegi anyag rendkívül finom szemcsémérete szintén hozzájárul ehhez a hatáshoz, s azt nem szabad teljes egészében a kristályszerkezeti rendezetlenség terhére írunk.

A közelmúltban jelent meg van der M a r e l igen alapos és körültekintő tanulmánya a kaolinit-fireclay elhatárolással kapcsolatban. A szerző a Föld számos pontjáról származó kaolinsávyhoz jutott hozzá, s a diffraktogramokat le is közölte. Ezek még jobban kiegészítik az eddig mondottakat. Az egyes, hol kaolinitnek, hol fireclaynek nevezett minták diffraktogramjai a rendezettség, vonalfelbomlás minden fokozatát felmutatják, sok esetben az elnevezéssel ellentétes értelemben.

A DTA-görbék (5. ábra) alapján nem lehet éles különbséget tenni. A bombolyi minta dicket tartalmazta a 600 C° körüli endoterm csúcs elhúzóását eredményezi, egyébként a görbék lefutása igen hasonló. Határozottan észlelhető a rosszul kristályosodott — fireclay-nak tekintett — mintákban a 100 C° feletti gyenge dehidratációs effektus, bár ezt az esetünkben jelenlevő halloysit is okozhatja. A 900 C° feletti exoterm reakció a rosszul kristályosodott kaolinok esetében valamivel erősebb, mint a nagykristályos bombolyi kaolinitnál, ez a jelenség annak tulajdonít-



3. ábra. Kaolinminták röntgendiffraktogramjai. Felvétel CuK_α sugárzás mellett. Magyarázat: 1. Pilisvörösvár, Halloysit 2. Szegilong, 3. Cserszegtomaj, 4. Zettlitz, 5. Bomboly
Abb. 3. Röntgendiffraktogramme der Kaolinproben. Aufnahme bei CuK_α-Strahlung. Erklärung: 1. Pilisvörösvár, Halloysit 2. Szegilong, 3. Cserszegtomaj, 4. Zettlitz, 5. Bomboly
Puc. 3. Рентгеновские диффрактограммы каолиновых проб. Съемка при излучении CuK_α. Легенда: 1. Пилишвөрөшвар, Галлоизит 2. Сегилонг, 3. Черсегтомай, 4. Зеттлиц, 5. Бомболь



4. ábra. Kaolinok DTA-görbéi. Magyarázat: 1. Bomboly, 2. Cserszegtomaj, 3. Szegilong, VI. 13., 4. Szegilong VI. 7., 5. Mezőzombor
Abb. 4. DTA-Kurven der Kaoline. Erklärung: 1. Bomboly, 2. Cserszegtomaj, 3. Szegilong, VI. 13., 4. Szegilong, VI. 7., 5. Mezőzombor
Puc. 4. Кривые дифференциально-термического анализа каолинов. Легенда: 1. Бомболь, 2. Черсегтомай, 3. Сегилонг, VI. 13., 4. Сегилонг, VI. 7., 5. Мезөзомбор

ható, hogy az apróbb kristályokból álló, rendezetlenebb szerkezetű anyag több szabad energiával rendelkezik, továbbá a reakció pillanatszerűbben tud lejátszódni. Ezzel kell összefüggésben lennie a szegi kaolin égetés közben észlelhető repedezésének, J u h á s z Z. megállapításai szerint.

Végül legyen szabad összehasonlítanunk a minták elektronmikroszkópi képeit is. (VII. és VIII. tábla). Ezeken természetesen szerkezeti eltérések nem látszanak, de a jól és rosszul kristályosodott ásvány közötti morfológiai különbségek annál inkább önmagukért beszélnek. Figyelemre méltó, hogy a szegi mintákban, még inkább a Mezőzombor-3. fűrés mintájában halloysit-tűk észlelhetők. Ezek a röntgenvizsgálatoknál elkerülték a figyelmet. A felvételen láthatóan ugyanis a halloysit és a kaolinit szemcsemérete azonos nagyságrendbe esik, így szemcsefrakciók alapján való szétválasztásról nem lehet szó.

Nem volt célunk a fireclay és kaolinit kérdésének teljes részletességgel való elemzése, mert ehhez lényegesen nagyobb vizsgálati anyagot, több átmeneti típust kellett volna összegyűjteni és még több vizsgálati módszer eredményét összehasonlítani. Úgy érezzük azonban, hogy a fent bemutatott példák is tükrözik: a kaolinit és fireclay közötti fokozatos átmenet nem teszi indokolttá a két ásvány éles megkülönböztetését, és helyesebb jól, illetve rosszul kristályosodott kaolinitről beszélni. Ha majd olyan módszer birtokában leszünk, mely az átmenetet kvantitatív mérőszámmal (pl. a *b*-tengely irányában fennálló rendezetlenség valamilyen exakt mérőszámával) tudja jellemezni, akkor definíció-szerűen kijelölhetjük azt a határt, amely alatt, illetve felett fireclaynak vagy kaolinitnek nevezzük a kérdéses ásványt. Jelenleg legfeljebb egyes előfordulások nagy precizitással való monografikus feldolgozásánál látjuk értelmét a megkülönböztetésnek.

A szegi kaolin, mint kerámiai nyersanyag, műszaki tulajdonságai

1. A szegi kaolin viszonylag jó plasztikussága a rosszul kristályosodottságra, a helyenként jelentkező illitre, valamint nagyobb elektrolitkoncentrációra,
2. a magas vastartalom ellenére fennálló fehér szín a rácsba épült vasra,
3. A repedezési hajlam a vázat adó kovasav, illetve más ásvány hiányára, valamint a gyors γ - Al_2O_3 képződésre (minden bizonnyal hatással van erre a szegi kaolin rosszul kristályosodott volta is),
4. magas tűzállósága a nagy Al_2O_3 -tartalomra,
5. a jó mullitosodása a rácsba épült Fe katalizáló hatására vezethető vissza.

TÁBLAMAGYARÁZAT — TAFELERKLÄRUNG — ЛЕГЕНДА К ТАБЛИЦЕ

VII. tábla — Tafel VII. — Таблица VII.

Kaolinfajták elektronmikroszkópos felvétele.

Elektronmikroskopische Aufnahmen der Kaolinabarten

Электронно-микроскопическая съемка разновидностей каолина.

1—2. Bomboly — Бомболь

3—4. Cserszegtőmaj — Черсегтомай

VIII. tábla — Tafel VIII. — Таблица VIII.

Kaolinfajták elektronmikroszkópos felvétele.

Elektronmikroskopische Aufnahmen der Kaolinabarten.

Электронно-микроскопическая съемка разновидностей каолина.

5—6. Szegilong — Сегилонг

7—8. Mezőzombor 3. fúrás — Mezőzombor, Bohrung 3 — Мезёзомбор, скважина 3

IRODALOM — LITERATUR — ЛИТЕРАТУРА

1. Beutelspacher, H. — H. van der Marel: Kennzeichen zur Identifizierung von Kaolinit, „Fireclay“-Mineral und Halloysit, ihre Verbreitung und Bildung. Tonindustrie-Ztg. 85. 1961. 517, 570. —
2. Földvári Aladár: Jelentés Sima, Erdőbénye és Szegilong között az 1937. évben végzett kaolinitkutatásról, Földt. Int. Évi Jel. 1936—38-ról. Bp. 1942. —
3. Frits József: Összefoglaló földtani jelentés és készletszámítás a szegilongi kaolinelőfordulásról és több MÁFI jelentés (kézirat, 1955). —
4. Kirnhauer, F.: Das neue Kaolinvorkommen von Szegi bei Tokaj. Z. prakt. Geol. 1939. No. 4, S. 71. —
5. Lengyel Endre: Erdőbénye környékének földtana, Földt. Int. Évi Jel. 1952-ről. Bp. 1954. —
6. Lengyel Endre — Mándy Tamás: A Tolcsva környéki bentonit genetikai viszonyai, Földt. Közl. 88. 1958. 437. —
7. Liffa Aurél: Néhány hazai kaolin és tűzállóanyag előfordulás geológiai viszonyai. Földt. Int. Évi Jel. 1933—35-ről. Bp. 1940. —
8. Szádeczky-Kardoss Elemér: Geokémia. (Bp. 1955.) —
9. Varga Gyula: Jelentés a szegi-i horzsaomok ásványos vizsgálatáról (Kézirat). —
10. Varjú Gyula: Földtani térképezés Tolcsva környékén, Földt. Int. Évi Jel. 1956-ról. Bp. 1958. —
11. Vitális Sándor: Jelentés a szegi kaolinelőfordulásról. (MÁFI Adattár, kézirat. 1939.)

Zur Genetik der Szegilonger (Tokaj-Gebirge) Kaolinlagerstätte

DR. GY. VARJU—T. MÁNDY

Der Aufsatz beabsichtigt die genetischen Fragen der am Fusse des Tokajgebirges bei Szegi (Nordost-Ungarn) liegenden Kaolinlagerstätte zu klären und erörtert in diesem Zusammenhang auch die ausführliche mineralogisch-petrographische Untersuchung des Materials der Lagerstätte.

Die gründliche Erwägung der geologischen Verhältnisse erlaubt festzustellen, dass die Lagerstätte ohne Zweifel hydrothermalen Ursprungs und nicht auf eine Umhäufung zurückzuführen ist. Die bekannten geochemischen Momente des Prozesses der Kaolinisierung lassen sich auch im Falle des Szegilonger Vorkommens gut verfolgen. Da das im Laufe der Reaktion in grossen Mengen frei werdende SiO_2 weder als Gemengteil des Kaolingesteins, noch als Ausscheidung im Saum des Lagers anzutreffen ist, kann seine Entfernung lediglich mit der Wirkung der alkalischen Hydrothermen, die den unterhalb des Stockes vorhandenen mehrere Hundert Meter mächtigen, alkalireichen Rhyolithuff-Komplex durchdrungen haben, erklärt werden. Derselbe Vorgang ist auch für die intensive alkalische Mobilisation — hauptsächlich die des Kaliums — verantwortlich. Die mineralogischen Untersuchungen haben bewiesen, dass in der ersten Phase der Vertonung dem alkalischen pH entsprechende Tonminerale (Montmorillonit, Illit) entstanden waren, die sich später, beim Sauerwerden der Hydrothermen, zum Kaolinit umgewandelt haben.

Auch die Redoxverhältnisse der Kaolinbildung waren Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung. Die aus zahlreichen Analysen ermittelten O_{Fe} -Werte weisen darauf hin, dass, den Erwartungen entsprechend, die oxydativen Verhältnisse überwogen hatten, obwohl die Oxydationswirkung leichter gewesen war, als es die anderen Verfasser bei den meisten Kaolinlagern festgestellt haben. Die Verhältnisse übergangen stellen- und zeitweise sogar ins reduktive Bereich (Anwesenheit von Pyrit). Ein kleinerer Teil des Eisens lässt sich in Form von Hämatitschuppen separieren und sein grösserer Teil ist im Gitter des Kaolins eingebaut, weshalb die Farbe des Stoffes weiss ist und auch nach Brennen weiss bleibt. Ferroeisenhaltige Mineralien waren nicht zu finden. Das Mangan ist in Form von Vernadit, d. h. in vollkommen oxydierter Form, vorhanden.

Die mineralogische Untersuchung des Stoffes vom Kaolin wurde hauptsächlich durch Röntgenanalysen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren, ausserdem mit Röntgendiffraktometer, DTA-Analysen und Elektronmikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass das Material der Lagerstätte grösstenteils aus schlecht kristallisiertem Kaolinit besteht. Verfasser haben zahlreiche, durch die obengeschilderten Methoden ausgeführte, vergleichende Untersuchungen eingesetzt um festzustellen, ob sie mit Kaolinit, oder mit Fireclay zu tun haben. Nach dem eingehenden Studium der Fachliteratur haben sie den Standpunkt eingenommen, dass zwischen Kaolinit und Fireclay ein ununterbrochener Übergang besteht, und dass der grösste Teil der natürlichen Stoffe sich zwischen beiden Grenzfällen befindet. Deswegen ist es unbegründet diese zwei Mineralien in den Gesteinen zu unterscheiden. Die Bestimmung der Angehörigkeit wird sowohl durch den Entwicklungsstand der technischen Anlagen, wie auch durch subjektive Faktoren entscheidend beeinflusst.

Die technischen Eigenschaften des Szegilonger Kaolins, als eines keramischen Grundstoffes, sind auf folgende Umstände zurückzuführen :

1. seine verhältnismässig gute Plastizität zur schlechten Kristallisierung, zum stellenweise auftretenden Illit, sowie zur höheren Konzentration der Elektrolyte;
2. die trotz dem hohen Eisengehalt bestehende weisse Färbung zum Einbaueⁿ des Eisens in das Gitter;
3. die Neigung zur Zerspaltung lässt sich zum Fehlen der die Anlage bildenden Kieselsäure, bzw. anderer Mineralien, sowie zur schnellen Al_2O_3 -Bildung zurückzuführen (das wird sicherlich auch durch die schlechte Kristallisierung beeinflusst);
4. seine hohe Feuerfestigkeit zum grossen Al_2O_3 -Gehalt;
5. seine gute Mullitisierung zur katalisierenden Wirkung des im Gitter eingebauten Eisens.

Генетика каолинового месторождения Сегилонга (горы Токай)

Д-Р ДЬ. ВАРЮ — Т. МАНДИ

В настоящей работе освещаются генетические вопросы каолинового месторождения, расположенного около села Сеги, у подножья гор Токай (СВ-я Венгрия) и в связи с этим описывается детальное минералогическое и петрографическое изучение материала залежи.

Тщательное исследование геологических условий подтверждает, что данная залежь имеет безусловно гидротермальное происхождение и не является результатом перетложения. Известные геохимические моменты процесса каолинизации хорошо прослеживаются и по Сегилонгскому месторождению. Поскольку освобождающееся при реакции большое количество SiO_2 не может быть найдено ни в виде примеси каолиновой породы, ни в виде выделения в кайме залежи, удаление его может быть обусловлено только влиянием щелочных гидротерм, проходивших сквозь толщу сильно щелочных риолитовых туфов, залегающих под штоком в мощности нескольких сотен метров. Этим же процессом была обусловлена также интенсивная мобилизация щелочей, главным образом — калия. Минералогическими исследованиями было выяснено, что в первой фазе оглинения образовались глинистые минералы (монтмориллонит, иллит), соответствующие щелочному рН, которые впоследствии, при окислении гидротерм преобразовались в каолинит.

Окислительно-восстановительные условия образования каолина тоже были подвержены детальному изучению. Рассчитанные из многочисленных анализов величины O_{Fe} показывают, что соответственно предположениям преобладали окислительные условия, но окислительный эффект был при этом слабее, чем это было установлено другими авторами для большинства каолиновых залежей. Условия местами и временами переходили и в восстановительные (наличие пирита). Меньшая часть железа поддается разделению в виде гематитовых чешуй, причем большая часть устроилась в кристаллической решетке каолинита. Поэтому окраска вещества является белой и такой остается и после обжига. Минерала, содержащего двухвалентное железо не удалось найти. Марганец присутствует в виде вернадита в полностью окисленном состоянии.

Минералогическое изучение вещества каолина выполнялось главным образом при помощи рентгеновских анализов системы Debye—Scherrer, кроме этого рентгеновским диффрактометром, методом дифференциально-термического анализа и электронным микроскопом. Судя по данным этих исследований, материал залежи представлен большей частью слабокристаллизованным каолинитом. Вышеупомянутыми методами были проведены многочисленные компаративные исследования для решения вопроса: С каолинитом имеем ли мы дело или с фэйерклеем? После тщательного изучения соответствующей литературы авторы пришли к выводу, что между каолинитом и фэйерклеем имеется непрерывный, постепенный переход, причем большинство естественных материалов приходится на промежуток между этими двумя крайними случаями. Поэтому четкое выделение этих двух минералов в породах необосновано. На установление принадлежности минералов в решительной мере влияют как усовершенствованность имеющегося технического оборудования, так и субъективные факторы.

Технические свойства Сегилонгского каолина, как керамического сырья, можно приписывать следующим условиям:

1. Сравнительно хорошая пластичность каолина обусловлено слабой кристаллизацией, присутствующим местами иллитом, а также повышенной концентрацией электролитов;
2. наблюдаемая несмотря на большое содержание железа белая окраска обусловлена расположением железа в кристаллической решетке;
3. склонность к трещиноватости вызывается отсутствием кремнезема, образующего каркас данного полезного ископаемого, или отсутствием других минералов, а также быстрым образованием Al_2O_3 (по всей вероятности слабая кристаллизация тоже влияет на эту склонность);
4. повышенная огнеупорность каолина обусловлена высоким содержанием Al_2O_3 ;
5. хорошая муллитизация объясняется катализирующим эффектом устроившегося в кристаллической решетке железа.

VIZES BENTONIT DISZPERZIÓK REOLÓGIAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA II*

Dr. BARNA JÁNOS-MARSCHALKÓ BÉLA

Bányászati Kutató Intézet, Budapest

Összefoglalás: Előző közleményeinkben foglalt adatok alapján megállapítottuk hogy a nem dializált bentonitok diszperzióinak jellemzésére, értékelésére és azonosítására az eddigi ismereteink szerint a folyásgörbe válik be legjobban.

Jelen tanulmányunkban dúsított és dializálással elektrolitól mentesített montmorillonitok diszperzióit vizsgáltuk. Megállapíthatjuk, hogy ezeknek reológiai tulajdonságai (szilárdság, viszkozitás, tixotrópia, ezek abszolút értékei és kialakulásuk időfüggősége, regenerálódási sebességük, stb.) az elektrolit tartalmú diszperziókéktől lényegesen eltérőek. Ebben az esetben a folyásgörbe jelentősége is más megvilágításba kerül.

Vizsgálataink eredményei alapján rámutathattunk arra, hogy ez esetben a folyásgörbének a szokott módon, vagyis a nyíróerőnek a nyírási sebesség függvényében történő felvétele és a folyási határfeszültségnek csupán az induláskor vagy egészen kicsi nyírósebességeknél való ismerete a jellemzésre nem elegendő.

A folyási határfeszültség is a nyírási sebesség több nagyságrendnyi határközében a víz kialakulásától függően folytonosan, esetenként ugrásszerűen változtatja értékeit. A mért értékek birtokában rámutattunk leépülésre, tixotróp regenerálódására, annak sebességére, a leépülés mértékétől függő stabilitásának növekedésére, valamint mindezek okaira. Végül ismertettük mindazokat a tényezőket, amelyekkel a különböző lelőhelyekről származó bentonitok diszperzióinak függő mechanikai tulajdonságai a kívánt irányokba befolyásolhatók és azokra is, melyek ellentétesen hatnak. Ezek alapján körülírtuk a bentonitok és diszperziók ún. életétének fogalmát.

Ezek az eredmények egyben azt jelentik, hogy a duzzadó — magas montmorillonit tartalmú — bentonitok gyakorlati értékét a jövőben nem annyira a lelőhely, mint inkább a fenti megállapításaink alapján kidolgozható előkészítési eljárás dönti el.

Bevezetés

Bentonit diszperziók reológiai vizsgálatával már több közleményben foglalkoztunk [1, 2 és 3]. Ezekben különböző lelőhelyekről származó nyers bentonitokból dúsított és rendszerint nagy mennyiségű elektrolitot tartalmazó montmorillonitok diszperzióinak reológiai vizsgálati eredményeiről számoltunk be. Vizsgálatainknak már akkor is az volt a célja, hogy egyrészt olyan értékszámokhoz jussunk, amelyekkel a világpiacon kapható és általában használt bentonitok azonosíthatók és a gyakorlatifelhasználásuknál támasztott különböző követelmények egyértelműen kifejezhetők, másrészt, hogy a bentonitok e követelmények teljesítése szempontjából értékelhetők is legyenek.

Kezdetől fogva tisztában voltunk azzal, hogy e kitzűzött cél egyedül a szokásos vizsgálati módszerekkel el nem érhető. Célunk elérését akkor elsősorban e diszperziók reológiai viselkedésének jellemzőitől vártuk.

Ilyen irányú vizsgálataink eredményei alapján ez a várakozásunk jelentős mértékben be is igazolódott. Megállapítottuk, hogy ebben az esetben a jellemzésre a folyásgörbe teljes, vagy legalább nagyrésztben való ismerete elegendő. Megállapítottuk azt is, hogy a gyakorlatban használt bentonit diszperzióknál a struktúra lebontás kezdetétől annak befejezéséig, tehát a folyásgörbe teljes hosszának tényleges mérések alapján történő

* Bemutatva a Magyar Földtani Társaság Agyagásványtani Szakosztályának 1961. ápr. 10-én és a Magyar Kémikusok Egyesülete Reológiai Szakosztályának 1961. máj. 12-én tartott munkakülésén.
Előző közlemény: Acta Technica Hung. 1956. XV. 77.

megállapításához a nyírási sebességnek rendszerint 6, sokszor azonban 8 nagyságrenden át történő növelése, illetőleg csökkentése szükséges. Ez a művelet viszont a nyíróerőt is mintegy 5-6 nagyságrenden át változtatja meg. Mindezen követelmények teljesíthetőségének és ilyen célú mérések kiviteli lehetőségeinek előfeltételei:

1. Olyan berendezés használata, mely a vizsgálandó diszperziók nyírását 8 nagyságrenden át folyamatosan (nem ugrásszerűen) változtatható nyírási sebességgel és ugyanakkor az ezáltal fellépő nyíróerők mérését is — a mérendő anyagot tartalmazó alkatelemeknek az egész vizsgálat tartalma alatt való érintése nélkül — lehetővé teszi. További követelmények a diszperzióknak mérés alatt állandó hőfokon való tartása és annak lehetővé tétele, hogy a nyíróerőnek a folyási határ feszültségből származó részlegét „útmentes”, más szóval mozdulatlan módszernek nevezett eljárással határozhassuk meg.

2. A nyers mérési értékekből a valódi folyásgörbe kiszámítására alkalmas, gyors és megbízható módszer használata.

ad 1. Követelményeink maradéktalan kielégítését a Marschalkó-féle rotációs viszkoziméter használata tette lehetővé [4,5].

ad 2. Használatával nyert mérési értékekből a valódi folyásgörbe értékeinek kiszámításához a Schultze-Grunow [6] módszert alkalmaztuk, mert a Prandtl-féle számolási eljárás [7] a folyásgörbe értékeinek sokszor igen széles skálája miatt nem minden esetben volt aránylag egyszerűen keresztülvihető.

A mérés

1. A vizsgálati anyag jellemzése és előkészítése

Vizsgálatainkhoz az alábbi bentonitok diszperzióit használtuk fel:

1. Koldui (Mád) nátrium ionnal telített, dúsitott és dializált.
2. Mádi nátriumbentonit, dúsitott, dializált.
3. Amerikai Wyoming bentonit, dúsitott és dializált.
4. Francia (algériai) bentonit, eredeti.

A koldui bentonit montmorillonit tartalmát az alábbi módon dúsitottuk:

Nyers koldui kalciumbentonitból 10 %-os diszperziót állítottunk elő és optimális mennyiségű szóda (a lemerített bentonitra számítva 4-5 %) hozzáadásával vízfürdőn melegítettük, majd forró desztillált vízzel 0,5 % koncentrációra hígítva keverés közben diszpergáltuk. Ülepítéssel — 0,5 mikronnál kisebb átmérőjű szemcséket tartalmazó diszperziókat készítettünk, melyeket vákuumban kb. 3 % szárazanyag tartalomra besűrítettünk. Dializáltuk mindaddig, míg a kb. 1 %-os koncentrációra hígult diszperzió fajlagos vezetőképessége $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ érték alá csökkent. Ezután a diszperzió koncentrációját vízfürdőn való besűrítéssel 5 %-ra állítottuk be.

A mádi nátriumbentonit és a Wyoming bentonit dúsitásánál nátriumionnal való telítést nem alkalmaztunk.

A koldui, a Wyoming és a francia bentonitot eredeti kereskedelmi minőségben, az ipari vizsgálatoknál szokásos 6 %-os koncentrációban is vizsgáltuk. A kolduit 5 % szódával kevertük, a francia bentonit már eredetileg szóda-tartalmú volt.

Az alábbiakban a vizsgált bentonitok minőségére néhány jellemző adatot közlünk:

Kationcsereképeség és montmorillonit tartalom
(140 C°-on szárított állapotban)

Megnevezés	Kicserélhető kationok e. é. mg/100 g							Montmorillonit* %
	Ca	Mg	K	Na	H	S	T	
Koldui eredeti	38	18	0,4	0,4	3	57	62	39
Wyoming eredeti	39	30	2	28,4	5,3	99	107	90
Wyoming dúsított	47	23	0,5	40	—	110	114	90

* Röntgenvizsgálattal

Ásványtani összetétel
(Röntgenvizsgálat alapján)

Koldui dúsított, dializált	tiszta montmorillonit	%
		98
Mádi nátriumbentonit dúsított, dializálatlan	montmorillonit kvarc kb.	2
Wyoming eredeti	montmorillonit kvarc kristobalit földpát	90 2 5 3
Wyoming dúsított, dializált	montmorillonit kvarc kristobalit	90 2 5

Szemcsenyagyság millimikronban
(Röntgenvizsgálat alapján)

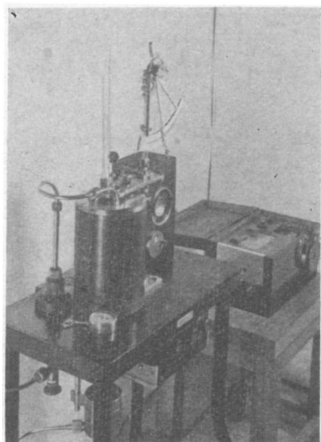
	Hibahatár	± %
Koldui dúsított	15,8	12
Mádi nátriumbentonit dúsított	26,8	9
Wyoming dúsított	32,6	40

Kémiai összetétel
140 C°-on szárított állapotban

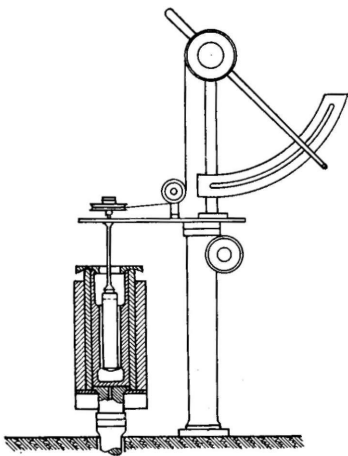
	Francia algériai bentonit %	Koldui montmoril. dializált %	Mádi nátriumbentonit		Wyoming eredeti %
			eredeti %	dúsított %	
SiO ₂	61,87	57,69	60,10	60,20	61,48
Al ₂ O ₃	22,00	19,61	22,32	24,02	21,92
Fe ₂ O ₃	1,83	6,42	2,32	3,16	3,73
CaO	1,47	1,62	1,72	1,10	1,26
MgO	2,12	3,32	2,24	1,80	2,55
Na ₂ O	2,00	1,29	2,00	2,10	1,94
K ₂ O	0,30	0,23	1,16	0,58	0,32
Izz. veszt.	8,10	9,02	7,66	6,43	6,17
	99,69	99,20	99,72	99,39	99,37

2. A viszkoziméter

Méréseinkhez mint már említettük a Marschalkó-féle rotációs reo-viszkozimétert használtuk (1. és 2. ábrák). Leírásától helyszűke miatt itt eltekintünk, annál is inkább, mert szerkezetét és működését régebbi tanulmányainkban részletesen ismertettük [4, 5].



1. ábra. Marschalkó-féle reo-viszkoziméter
Fig. 1. Rhéo-viscosimètre de Marschalkó



2. ábra. Marschalkó-féle reo-viszkoziméter vázolata
Fig. 2. Schéma du rhéo-viscosimètre de Marschalkó

3. A folyásgörbe felvétele

A diszperzió előkészítése, műszerbe való betöltése és általában a műszerrel való mérés ugyanúgy történt, mint azt előző tanulmányunkban [2] már részletesen kifejtettük. Az anyagnak mérésre való előkészítése után — miután az ultratermosztát beállításával a hőmérsékletnek 25 C° -on való állandó tartásáról is gondoskodtunk — megindítottuk a viszkozimétert, kezdetben $0,001\text{ sec}^{-1}$ átlagos nyírósebességgel. Kisebb sebességgel történő mérésre nem volt szükség, mert — mint azt a fent idézett tanulmányunkban már jeleztük — kisebb nyírási sebesség sem a határfeszültségi, sem a viszkozitási részlegben lényeges változást már nem okoz. Utána a nyírási sebességet folyamatosan növeltük mindaddig, amíg elértük az előre kijelölt második mérőpontnak megfelelő sebességet. — Az ily módon beállított és állandó értéken tartott nyírási sebességnél egyenlő időközökben (percenként) meghatároztuk a hozzátartozó nyíróerő értékét. Ez induláskor rendszerint gyorsan emelkedik, amíg elér egy felső határértéket, utána pedig kezdetben elég gyorsan, majd egyre lassabban csökken és aszimptotikusan közeledik végső értékéhez, amelyet azonban rendszerint nem érdemes kivárni. Mivel — amint azt később indokolni is fogjuk — a folyásgörbének növekvő nyírási sebességek mellett mért ágát amúgy sem használtuk fel további következtetéseinknél, hanem azt csak a lebontási folyamat helyes végrehaj-

tásának elbírálására tájékoztatásnak szántuk, ezen méréseinknél önkényesen, de következetesen úgy jártunk el, hogy a lassan csökkenő nyíróerőnek azt az értékét tekintettük végsőnek, amelynél a csökkenés berendezésünkkel 10 percen át már nem volt észlelhető.

Ugyanígy jártunk el az előre kijelölt többi mérőpont értékeinek meghatározásánál. Mintegy húsz ilyen mérési ponthoz tartozó értékek birtokában kiszámítottuk az egyes értékekhez tartozó átlagos nyírási sebességet és az ennek megfelelő nyírófeszültséget, a (τ_0) értékét is, melyekből azután megszerkeszthető a nyers folyásgörbe emelkedő nyírási sebességgel mért ága.

Az utolsó mérési pont nyírási sebességének megválasztásánál az a szempont vezetett, hogy a folyásgörbe alakulását lehetőleg teljes szélességében mérhessük, vagyis elérjük a struktúra teljes lebontását és a viszkozitásnak ismét newtoni viselkedését.

Mint már említettük, minden mért nyíróerő érték, tehát a τ_0 nyírófeszültség is két érték eredőjéből adódik: a diszperzió vázának szilárdságából (τ_d) és a surlódó ellenállás (viszkozitás) legyőzéséhez szükséges feszültségszrészlegről, melyet a következőkben struktúráról eredőnek fogunk nevezni (τ_n) [8].

Méréseinknél a nyírófeszültség mindkét alkotóját — a határfeszültséget és a surlódó ellenállást — külön-külön is meghatároztuk. E célból a következőképpen jártunk el. Állandóan tartott nyírási sebességnél figyelemmel kísértük a nyíróerő alakulását addig, amíg huzamosabb időn át nem változott, azaz megközelítette határértékét. Ekkor leolvastuk a lengőkaron mind a két alkotóból összeadó eredő értékét. Utána a viszkoziméter forgóhengerének hirtelen megállításával megszüntettük a nyírást és közvetlen utána leolvastuk a lengőkaron az „útmentes” mérést biztosító szerkezettel az erő megmaradó értékét. Az így kapott érték nyilván a diszperziónak a leolvasott nyírási sebességhez tartozó határfeszültségével arányos, amint azt egyébként a számítás is igazolta.

A két leolvasott erőérték különbsége adja a viszkozitási részlegről eredő nyíróerő értékét. E két mérési adat meghatározását és felvételét az előre kijelölt pontokon folytattuk mindaddig, míg a teljes lebontás állapotát elértük vagy azt legalábbis a lehetőségig megközelítettük. Ennek elérését többször két körülmény akadályozta: a nagy nyírási sebességi igényvel együttjáró turbulencia, melyet esetenként külön vizsgálattal és számítással kell eliminálni. Legfőképpen pedig az a — később még részletesebben ismertetendő észleletünk —, mely szerint a növekvő nyírási sebesség behatására leépülő váz következtében folyton csökkenő folyási határfeszültség egy bizonyos alsó határérték elérése után — a nyírási sebesség további növelésével — ismét emelkedik és a viszkozitás szempontjából figyelembe veendő koncentráció csökkenését eredményezi.

Ezután ugyanezt az eljárást követtük visszafelé, vagyis folyamatosan csökkentett nyírási sebességeknél. Itt mintegy 30 mérési pontot jelöltünk ki az eredő nyíróerők megmérésére, minden harmadik pontnál pedig a váz szilárdságának értékét is meghatároztuk a már említett útmentes módszerrel. Itt meg kell jegyeznünk és meg kell gondolnunk, hogy minden ilyen módon mért nyíróerő érték — mint a bentonitdiszperzióknál általában — minden esetben egyensúlyi állapot beálltát jelzi, amely függvénye a nyírósebesség által okozott szerkezetbeli lebontásnak, a szerkezet tixotróp jellegű regenerálódásának és a nyíró igénybevétel idejének. Sok ilyen mérés birtokában úgy találtuk, hogy a fent említett egyensúlyi állapot a legtöbb esetben a viszkoziméter szerkezetétől is független, sokkal gyorsabban áll be csökkenő, mint növekvő sebességeknél, ezért a valódi folyásgörbét a csökkenő nyírási sebességek mellett mért értékekből számítottuk ki.

A fent leírt módon mért értékekből, vagyis a sebességből és a viszkoziméter belső hengerén mért nyíróerő értékéből a határfeszültséget, a viszkozitási részleg nyírófeszültségét, valamint a mérőhenger közvetlen közelében fellépő — de közvetlenül nem mérhető nyírási sebesség $f(\tau)$ (sec^{-1}) értékét a Schultze-Grunow [6] eljárás szerint számítottuk ki.

4. Mérési eredmények

A különböző természetes bentonitokból és dialízatlanul dúsított montmorillonitokból készült diszperzióknak — előző közleményeinkben már ismertetett — vizsgálatai alapján azt gondoltuk, hogy a határfeszültségnek a viszkozitási részleg nyíróerő értékétől elkülönített meghatározására a mostani vizsgálatainknál is csak $0,1 \text{ sec}^{-1}$ -nél kisebb nyírási sebességi értékeknél lesz szükség, mert régebbi tapasztalataink szerint ennél nagyobb nyírási sebességeknél a váz már teljesen leépült és ennek következtében a határfeszültség a nyírási sebességtől már független állandó értéket vett fel és így számítással is meghatározható [2].

Jelenlegi méréseink azonban kimutatták, hogy ellentétben az irodalomban idevonatkozóan általában közölt adatokkal, az elektrolitmentes diszperzióknál ez nem így van. Ilyen diszperziót nem lehet Bingham testnek tekinteni, mert a váz és a szilárdságával arányos határfeszültség a nyírási sebesség növelésével csak lassan épül le és így a folyásgörbe szélességének jelentős részében folytonos leépülésben van. Midőn pedig végre eléri alsó értékét a nyírási sebesség további növelésével újra emelkedik olyannyira, hogy sokszor eredeti értékét is többszörösen meghaladja. Ennek az új megfigyelésnek alapján a folyásgörbe jelentős részében mindkét részleg mérése vált szükségessé.

E tények ismeretében azonban arra is gondolnunk kell, hogy amennyiben folyton növekvő nyírási sebességek behatására az elasztikus váz szilárdsági értékei folytonosan csökkennek, avagy — mint már említettük — a későbbiekben ismét emelkednek, a csökkenés, illetve szilárdulás egyik oka az is lehet, hogy a váz anyagának kötött részeiből egyesek leválnak és mozgékonyakká lesznek, később viszont újra megkötődnek és szilárdulnak. Ezáltal a szabadon mozgó — folyékony — részleg koncentrációját és így látszólagos viszkozitását is folyton változtatják. Ugyanakkor magát a viszkozitási részlegét alkotó mozgékony aggregátumok további bomlása is csökkenti a „viszkozitást”, illetve a nyírási feszültséget. A mérés maga pedig a két behatásnak —, most már más-más koncentrációra vonatkozó —, eredő nyíróerő értékét adja.

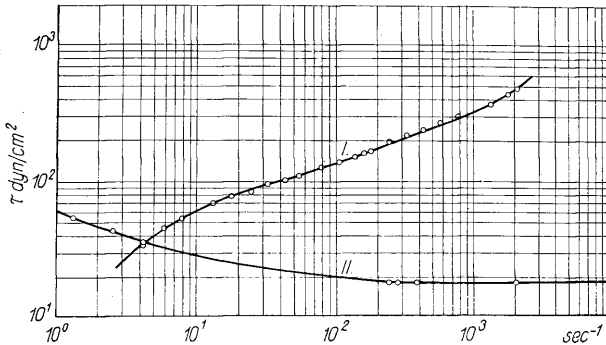
Hasonló a helyzet a viszkozitási részlegnél is. Míg régebbi méréseinknél a nagyobb súrlódási ellenállást okozó csoportok (aggregátumok) már aránylag kicsi — mintegy 500 sec^{-1} nyírási sebességnél bontódtak le (csökkentették hidráburkukat) és elérték a nyírási sebességtől már független legkisebb értéküket (η_{∞}), ennél nagyobb nyírásnál pedig már binghami értelemben vett testtel számolhattunk; jelen esetben a teljes leépülés csak sokkal nagyobb nyírási sebességeknél fejeződik be. Így kénytelenek voltunk a nyírási sebességet többnyire a $80 - 100000 \text{ sec}^{-1}$ érték fölé is emelni és még akkor sem értük el minden esetben a teljes leépülést, az η_{∞} értékét.

Csökkenő nyírási sebességek mellett mért értékek — ellenkező értelemben — ugyan-csak az elmondottakat igazolják.

Ez azt is jelenti, hogy minden nyírási sebességhez a viszkozitási részlegnek más-más koncentrációja tartozik, mely azonban közvetlenül nem mérhető, sőt ki sem számítható.

Vizsgálati módszerünknek az a sajátossága tehát, amely lehetővé tette minden nyírási sebességhez tartozó nyíróerő két részlegének külön-külön való meghatározását, így egyelőre két negatívum megállapításához vezetett. Kimutatta egyrészt, mennyire alkalmatlan és értelmetlen a gyakorlatban a bentonit minőség rögzítésére az ún. „viszkozitási” érték megadása, melyet ez idő szerint általánosan használatos olyan viszkoziméterben határoznak meg, amelynél a nyírási sebesség sem állandó, sőt meghatározása is körülményes lenne. Az értelmetlenséget csak fokozza, hogy az így mért nyíróerőérték egy részét nem is a viszkozitási részleg, hanem a határfeszültség képezi, melyet ezzel a műszerrel meg sem lehet határozni, pedig a legtöbb esetben az anyag gyakorlati értékét nem is diszperzió viszkozitásának, hanem éppen a határfeszültség értékeinek kialakulása szabja meg.

Rámutatott továbbá arra is, hogy ott, ahol a folyásgörbe felvételének előfeltétele — a diszperzió koncentrációjának állandósága — a viszkozitási részlegre vonatkozóan nemcsak egészen kicsi, hanem igen nagy nyírási sebességeknél sem áll fenn, a valódi folyásgörbe megadásának csak úgy van értelme, ha rámutatunk a koncentráció változás körülményeire és mértékére is.



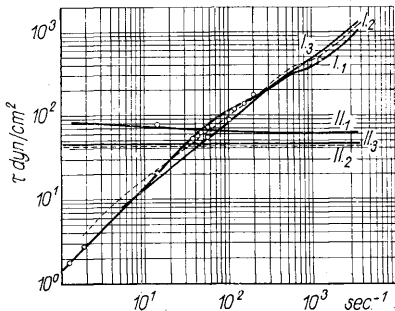
3. ábra. Mádkoldu montmorillonit, dializált, I. folyásgörbe, II. rugalmas határfeszültség 2000 sec^{-1} lebontás után

Fig. 3. Montmorillonite de Mádkoldu, dialysée, I. courbe d'écoulement, II. tension limite élastique, après une désagrégation à 2000 sec^{-1}

Elektrolitmentes diszperziók esetében tehát eredeti elgondolásunktól — attól, hogy egyedül a folyásgörbét használjuk, fentiek figyelembe vétele nélkül, minősítési és azonosítási tényezőként — el kellett tekinteni, mert ebben az esetben ez elméletileg ésszerűtlen, a gyakorlat számára pedig félrevezető lehet.

Következő lépésként tehát annak az okát kerestük, miért viselkedik másképpen az elektrolitmentes, mint a nyers bentonitból készült diszperzió. Elsősorban a víz rugalmas határfeszültségének kialakulását figyeltük meg, mert a bentonitok gyakorlati felhasználásánál rendszerint ennek van jelentősebb szerepe.

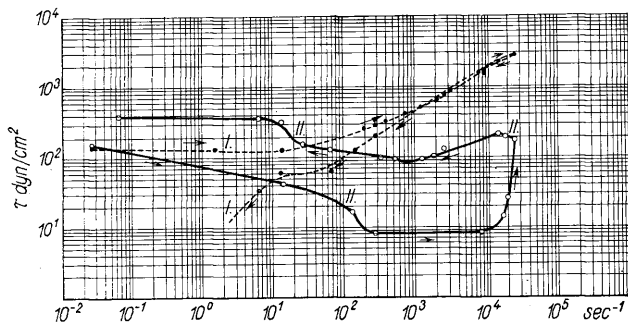
Ennek során megfelelő elmélet kialakítására használható igen érdekes és gyakorlati hasznosítás számára is értékes megállapításokhoz jutottunk. Jelen közleményünkben azonban csak a megál-



4. ábra. Wyoming montmorillonit, dializált, 5,08%-os I_1, I_2, I_3 folyásgörb., II_1, II_2, II_3 rugalmas határfeszültség első (1), második (2), harmadik (3) 300 sec^{-1} lebontás után — Fig. 4. Montmorillonite de Wyoming, dialysée, 5,08% I_1, I_2, I_3 courbe d'écoulement, II_1, II_2, II_3 tension limite élastique, après la première (1), la deuxième (2) et la troisième (3) désagrégation à 3000 sec^{-1}

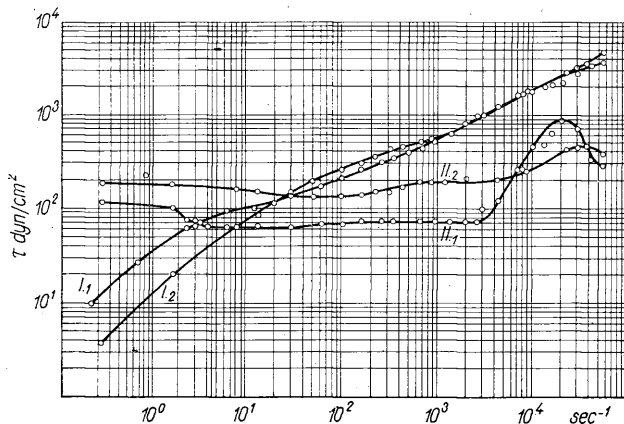
apított tények, illetve mérési eredmények közlésére szorítkozunk anélkül, hogy egyelőre rátérnénk e tényekből levonható további elméleti és gyakorlati következtetésekre.

A rugalmas határfeszültség mint ismeretes, függvénye nemcsak a nyírófeszültségnek, hanem tixotrop regenerálódására való tekintettel elsősorban az időnek. Mint ilyen tehát legalább két, esetenként több változós függvény. Elméletileg helyes, egyértelmű ábrázolásához tehát legalább három dimenzióra van szükségünk. Az egyes tényezők be-



5. ábra. Wyoming bentonit, I, folyásgörbe, II, rugalmas határfeszültség fel és lemenő ága 25.000 f (τ) sec^{-1} lebontás után

Fig. 5. Bentonite de Wyoming, I, courbe d'écoulement, II, branches ascendante et descendante de la tension limite élastique, après une désagrégation à 25.000 f (τ) sec^{-1}



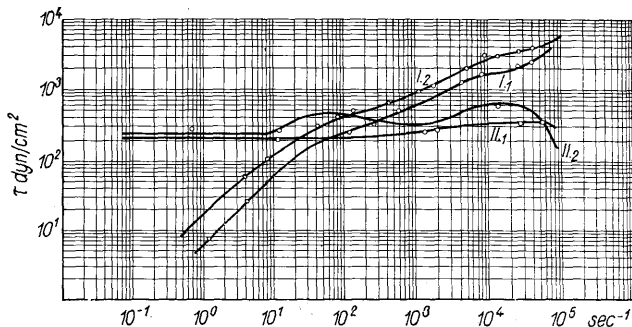
6. ábra. Wyoming bentonit, I₁, I₂ folyásgörbe, II₁, II₂ rugalmas határfeszültség első (1) 55.000 f (τ) sec^{-1} , második (2) 57.000 sec^{-1} lebontás után

Fig. 6. Bentonite de Wyoming, I₁, I₂ courbe d'écoulement, II₁, II₂ tension limite élastique, après la première désagrégation à 55.000 sec^{-1} (1) et la deuxième désagrégation (2) à 57.000 f (τ) sec^{-1}

hatása azonban a legtöbb esetben — a külső körülmények változtatásával befolyásolható és így elérhető, hogy behatások között nagyságrendű különbségek legyenek, miáltal a nem kívánt tényező által okozott behatás a mérések tartamára vagy jelentéktelenné csökkenthető, vagy állandóként tartható és így kikapcsolható.

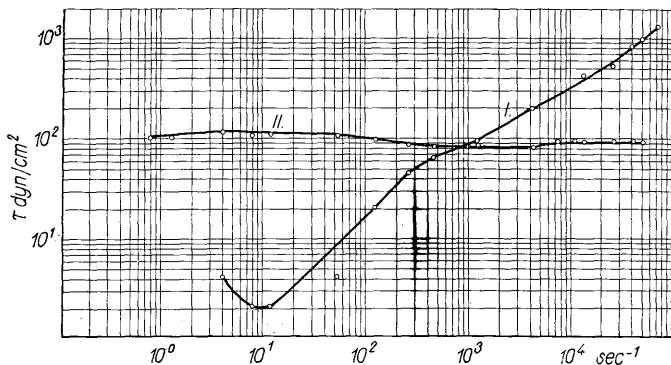
Ezt az elvet követtük a következőkben ismertetendő méréseinknél.

A I—IV táblázatokban és a 3—8. ábrákon egymás mellett, de külön-külön feltüntettük a vizsgált bentonit diszperzióknál az egyes nyírófeszültségi értékekhez τ_b tartozó



7. ábra. Mádí nátriumbentonit montmorillonitja, dializált 5%-os I₁, I₂ folyásgörbe, II₁, II₂ rugalmas határfeszültség első 76.000 sec⁻¹, f(τ) második f(τ) 82.000 sec⁻¹ lebontás után

Fig. 7. Montmorillonite de la bentonite de sodium de Mád, dialysée 5% I₁, I₂ courbe d'écoulement, II₁, II₂ tension limite élastique, après la première désagrégation à 76.000 f(τ) sec⁻¹ et la deuxième désagrégation à 82.000 f(τ) sec⁻¹



8. ábra. Francia bentonit, I. folyásgörbe, II. rugalmas határfeszültség 74.000 f(τ) sec⁻¹ lebontás után

Fig. 8. Bentonite française, I. courbe d'écoulement, II. tension limite élastique, après une désagrégation à 74.000 f(τ) sec⁻¹

átlagos súrlódási ellenállási τ_η és rugalmas határfeszültségi részlegek τ_δ kialakulását. A 3–8. ábrákon feltüntetett görbék jelzése minden egyes ábrán az alábbi:

I. sz. görbe súrlódási ellenállás, τ_η dyn/cm²

II. „ rugalmas határfeszültség (folyási határ) τ_δ dyn/cm²

Vizsgálataink egyik fő szempontja a lebontott diszperziók szilárdsági értékei regenerálódásának mérése volt.

5. Lebontott szerkezetű bentonit diszperziók regenerálódása az idő függvényében

A diszperzió mért nyírási feszültségi érték mindkét részlegének lebontását, illetve regenerálódását – általában azok változását – az alábbi esetekben figyeltük és vizsgáltuk meg:

a) A mintegy 8–10 óráig tartó folyásgörbe felvétel alatt,

b) a folyásgörbe felvétele utáni pihentetés közben,

c) a fenti pihentetés utáni újabb lebontás és az azt követő újabb pihentetés közben is.

ad a). Idevonatközoan már előző közleményünkben is megállapítottuk, hogy a diszperzió rendszerének lebontása, majd nyíróerő értékének regenerálódása mind a viszkozitási, mind a szilárd részlegben aránylag lassú folyamat, amely fokozatosan – aszimptotikusan – közeledik egy-egy határérték felé.

Míg azonban a viszkozitási részlegnél az egyes meghatározott nyírási sebességekhez tartozó nyíróerő általában 15–20 percen belül közelíti meg határértékét, addig a váz határfeszültségének tixotropikus regenerálódása – állandóan tartott nyírási sebességeknél is, de főleg nyugalmi állapotban – igen lassú, órákig, napokig, sokszor hetekig tartó folyamat, mely ellentétben a viszkozitási részleggel, határértékét lineárisan, sőt néha gyorsulva közelíti meg és sebessége csak a legvégén csökken.

A folyásgörbe hibátlan felvételénél természetesen mindezen jelenségek figyelembe veendőek és azokat a már előző közleményünkben lefektetett módon tekintetbe is vettük.

ad b). Továbbiakban megvizsgáltuk és mértük a regenerálódás időfüggőségét nyugalmi állapotban is, midőn tehát a készüléket megállítottuk, vagy olyan kicsi nyírási sebességet alkalmaztunk, amely – nagyszámú méréseink tanúsága szerint – a regenerálódás sebességét már lényegesen nem befolyásolja. A vizsgálat a nyíróerő meghatározott időközben történt méréseiből állt.

Ezzel az eljárással módunkban volt a diszperzióknak esetenként nemcsak rugalmas határfeszültségi értékét, hanem a hozzátartozó nyúlást is a nyíróerő függvényében meghatározni. Ez a körülmény újabb igen érdekes kérdéseket vetett fel, melyeket legközelebbi tanulmányunkban fogunk részletesen ismertetni.

A következőkben részben az a), részben a b) pont szerinti vizsgálataink eredményeit mutatjuk be.

Az I. sz. táblázaton, valamint a 3. ábrán bemutatjuk a hazai koldui (Mád) dializált montmorillonit valódi folyásgörbéjét. Ennek lefolyása az irodalomban ismert Bingham-test alakját közelíti meg a legjobban. Nulla nyírási sebességnél a nyírófeszültség a határfeszültség maximális értékéből kiindulva közel 45° szögben emelkedik, itt tehát a viszkozitás még newtoni. Majd emelkedő nyírásnál az abszcissa felé hajolva 131,2 sec⁻¹ nyírási sebességnél eléri inflexiós pontját és onnan ismét emelkedve a felső 45°-ú newtoni viselkedésű határköz felé közeledik, de azt még távolról sem éri el, mert a struktúra teljes lebontása még nem történt meg. A nyírási sebesség további emelését itt szándékosan szakítottuk meg, mert tökéletlen lebontás esetén a tixotropikus regenerálódás lassúbb, így a határ-

feszültség értéke és vele kapcsolatban a diszperzió koncentrációja is aránylag keveset változik, módunkban van tehát viszonylag kevésbé torzított bentonit folyásgörbét bemutatni. A határfeszültség kis mértékű megváltozását egyébként a táblázatban a τ_0 rovat, a rajzon a II. sz. görbe érzékelteti.

I. táblázat

Koldui montmorillonit, dializált.

Koncentráció: 5,08%

Vezetőképeség: $1,93 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}$

Sor- szám	Nyírási sebesség sec ⁻¹	τ_0	τ_η	τ_δ
		dyn/cm ²		
	0,02	78,4		78,4
1.	1,37	68,6	16,34	52,26
2.	2,59	65,8	22,74	43,06
3.	4,11	68,6	33,76	34,84
4.	5,87	78,9	44,06	34,84
5.	7,78	87,2	52,36	34,84
6.	10,04	92,2	56,36	34,84
7.	13,00	95,0	68,90	26,10
8.	17,89	101,0	74,90	26,10
9.	24,15	107,5	81,40	26,10
10.	31,79	116,0	89,90	26,10
11.	42,28	124,5	98,40	26,10
12.	54,14	133,0	106,90	26,10
13.	78,64	147,5	121,40	26,10
14.	104,62	160,5	134,40	26,10
15.	136,11	174,5	148,40	26,10
16.	178,05	188,5	162,40	26,10
17.	242,53	208,0	190,60	17,40
18.	324,04	231,0	213,60	17,40
19.	427,34	256,0	238,60	17,40
20.	571,70	285,0	267,60	17,40
21.	785,79	317,0	299,60	17,40
22.	1047,03	346,0	328,60	17,40
23.	1320,58	382,0	364,60	17,40
24.	1776,85	457,0	439,60	17,40
25.	2063,71	503,0	485,60	17,40

Az előzőekben kifejtettekkel teljesen azonos szempontok szemelött tartásával mértük és összehasonlítás céljából a II. sz. táblázatban és a 4. ábrán közöljük az amerikai Wyoming bentonit dializált montmorillonitja diszperziójának folyásgörbéjét.

Fenti állításunk igazolásául, mely szerint tökéletlen lebontás esetén a határfeszültség aránylag lassan regenerálódik, jelen diszperziót néhány napi pihentetés után másodszor, majd újabb pihentetés után harmadszor is lebontottuk, azonban mindig csak ugyanazzal a viszonylag kis nyírási sebességgel.

A határfeszültség és a viszkozitási részleg kialakult értékeit a II. táblázat τ_η , τ_δ rovatai, valamint a 4. ábrán II., II/1., II/2. és I., I/1. és I/2. sz. görbék tüntetik fel.

Ezek után most már megkíséreltük a diszperziók teljes lebontását. Ilyen irányú, vizsgálataink során a nyírási sebességet kezdetben felemeltük 25000 sec⁻¹-ig és közben a nyírási sebesség teljes határközében állandóan mértük a nyírófeszültséget és a folyási határfeszültség értékét is. Ezek a mérések az irodalomban tudunkkal eddig nem között eredményekhez vezettek.

Kitűnt, hogy elektrolitszegény diszperzióknál a határfeszültség értéke is a folyásgörbe teljes szélességében a nyírási sebesség függvénye és értéke — teljes ellentétben az eddigi irodalmi megállapításokkal, a nyírási sebességtől függően folyton változik. Kis nyírási sebességeknél a váz jelentősen lebontódik, így a határfeszültség nagymértékben

csökken. A nyírási sebesség növekedésével a feszültség értéke állandósulni látszik, de csak átmenetileg, mert a sebesség további növekedésével — eddig nem ismert okokból — a határfeszültség ismét igen jelentősen emelkedni kezd. Ez az emelkedés aránylag igen meredek és sokszor az eredetinel lényegesen magasabb értéket ér el.

Ezt a jelenséget számos különféle származású elektrolitszegény bentonit diszperziónál vizsgáltuk és mindegyiknél ugyanazt tapasztaltuk, azzal a különbséggel, hogy a hatás nagyságrendje úgy a nyírási sebességet, mint a nyíróerőt illetően, a diszperzió származási helyétől és „előéletétől” függően más és más.

Szemléltetően mutatják ezt a jelenséget az ugyancsak elektrolitszegény, de nem dializált Wyoming bentonit diszperzió mért és itt a III. sz. táblázatban, valamint a 5. ábrán bemutatott értékek és görbék lefolyása. Felvételünk mindkét ágát, tehát a nyírási sebesség felmenő és lemenő ágát is bemutatjuk, mégpedig külön-külön a mért határfeszültség és viszkozitási részleg értékalakulására kiterjedően is.

III. táblázat

Wyoming kereskedelmi áru 4 éves diszperzió

Koncentráció: 6,0%

Vezetőképeség: $3,5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}$

Sor- szám	Nyírási sebesség sec ⁻¹	Első lebontás		
		τ_0	τ_{η}	τ_0
		dyn/cm ²		
1.	0,03	299,12	140,76	158,36
2.	1,36	131,96		
3.	13,57	175,95	131,96	43,99
4.	135,72	246,33	228,74	17,60
5.	298,58	307,91	299,12	8,80
6.	475,02	351,99	343,11	8,80
7.	787,18	422,28	413,49	8,80
8.	1 384,34	545,45	536,65	8,80
9.	2 103,66	695,01	686,21	8,80
10.	2 019,40	765,39	756,59	8,80
11.	3 121,56	844,57	835,77	8,80
12.	8 238,21	1583,56	1574,76	8,80
13.	8 794,66	1671,54	1662,74	8,80
14.	16 557,84	2551,29	2538,10	13,20
15.	19 815,12	2749,24	2727,24	22,00
16.	21 986,64	2815,22	2771,23	43,99
17.	25 379,64	3035,16	2859,21	175,95
18.	20 358,00	2705,25	2507,31	197,95
19.	19 000,80	2639,27	2441,32	197,95
20.	15 607,80	2529,30	2300,36	219,94
21.	8 916,80	1812,30	1636,35	175,95
22.	2 809,40	1038,11	879,76	158,36
23.	2 714,40	967,73	835,77	131,96
24.	1 900,08	791,78	686,21	105,57
25.	1 289,34	624,63	527,85	96,77
26.	800,75	492,66	404,69	87,98
27.	570,02	413,49	316,71	96,77
28.	298,58	323,31	213,34	109,97
29.	149,29	255,13	131,96	123,17
30.	67,86	167,15	65,98	131,96
31.	27,14	325,51	61,58	263,93
32.	13,57	413,49	61,58	351,99
33.	6,79	413,49	35,19	378,30

Ezzel kapcsolatban még további érdekes új jelenségre kell felhívni a figyelmet. Amidőn a folyási határfeszültség értéke nagy nyírási sebességnél emelkedően van és már magas szintet ért el, és ekkor a nyírást csökkentjük, a határfeszültség értéke újra lelépül,

és nagyjában követi a felmenő ág alakját, de csak annak lefolyását illetően. Abszolút értéke mindig lényegesen magasabb marad a felmenő ág feszültségi értékénél. Ez a határfeszültség állandósításának, — a diszperzió stabilitásának —, bizonyos mértékű fokozódását jelenti, amit az a körülmény is megerősíteni látszik, hogy eredeti értékére történő újabb lebontása csak lényegesen nagyobb nyírási sebességgel válik lehetővé. Világosan mutatja e jelenséget az 5. ábra II. sz. görbéjének lemenő ága is.

Ugyanakkor figyelemmel kísérve az I. sz. görbén ábrázolt viszkozitási részleg feszültségi értékalakulását, éppen az ellenkezőjét tapasztaljuk. A felmenő ágban nagyobb és a lemenő ágban kisebb feszültségi értékeket mértünk, úgy mint az a folyási görbénél — feszültségi hurok — néven az irodalomban általánosan ismeretes. A szóbanforgó folyásgörbe alakja azonban a szokásostól kissé torzítottan eltérő, ami — mint már említettük — a váz lebontás, illetve felépülés által okozott diszperzió koncentráció változás következménye.

Ha most nem a határfeszültség és viszkozitási részleg értékét külön-külön, hanem mint a gyakorlatban általánosan szokás, csak a két feszültség eredőjét vizsgáljuk, a viszkozitási részlegéhez hasonló görbét kapunk, mert a viszkozitási részleg nagy feszültségi értékei elnyomják a határfeszültség értékváltozásait és csupán az alacsony értékeknél, ahol a két behatás nagyságrendileg már közelebb esik egymáshoz, kapunk némi eltérést.

IV. táblázat

Wyoming kereskedelmi áru 4 éves diszperzió

Koncentráció: 6,0%

Vezetőképeség: $3,5 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}$

Nyírási sebesség sec ⁻¹	Első lebontás			Nyírási sebesség sec ⁻¹	Második lebontás		
	τ_b	τ_η	τ_d		τ_b	τ_η	τ_d
	dyn/cm ²				dyn/cm ²		
0,25	121,9	9,7	112,2	0,32	182,8	3,7	179,1
0,77	123,8	26,5	97,3	1,73	194,6	19,9	174,7
2,43	133,8	61,2	72,6	8,18	220,3	63,2	157,1
2,95	135,9	63,3	72,6	13,30	234,5	82,7	151,8
4,04	140,2	76,4	63,8	29,03	278,3	146,3	132,0
6,27	146,9	83,1	63,8	49,39	330,2	198,2	132,0
12,21	161,2	97,4	63,8	98,51	385,9	253,9	132,0
19,81	176,9	113,1	63,8	138,49	430,0	291,4	138,6
29,04	194,3	130,5	63,8	220,98	494,6	345,0	149,6
60,50	237,7	169,5	68,2	315,97	560,2	410,6	149,6
100,16	277,7	209,5	68,2	425,95	605,5	436,4	169,1
154,06	324,5	251,9	72,6	650,79	685,7	496,6	189,1
259,54	379,2	306,6	72,6	830,05	718,3	529,2	189,1
337,15	403,4	330,8	72,6	1 194,77	788,0	599,5	189,1
659,91	501,3	428,7	72,6	1 048,96	996,1	789,4	206,7
925,11	576,7	504,1	72,6	4 226,24	1424,4	1226,5	197,9
1 341,43	695,0	622,4	72,6	7 867,61	1014,1	1650,2	263,9
1 964,15	863,9	791,3	72,6	8 794,91	2036,9	1795,0	241,9
2 581,05	993,7	921,1	72,6	22 712,15	3247,7	2825,4	422,3
2 968,93	1074,1	976,1	98,0	29 368,22	3621,2	3180,9	440,3
4 356,73	1356,4	1223,8	132,6	37 670,67	3975,3	3517,8	457,5
6 976,77	1851,2	1595,2	256,0	57 113,33	4037,6	3654,9	382,7
9 837,24	2162,9	1714,9	448,0				
13 178,81	2449,4	1987,5	461,9				
15 820,12	2647,5	2037,5	610,0				
20 900,39	3045,5	2105,7	879,8				
29 561,60	3503,0	2799,2	703,8				
42 006,03	3727,8	3389,1	338,7				
55 211,27	3845,5	3559,6	285,9				

Láthatjuk tehát, hogy milyen megtévesztő vélemény alakulhat ilyen mérési adatokból a bentonit gyakorlati értékére vonatkozóan, ahol a legtöbb esetben nem is a viszkozitás, hanem a határfeszültség értékalakulása a jellemző. Ez pedig mint a II. görbe mutatja, éppen ellenkező lefolyású.

Miután maximálisan $25\ 000\ \text{sec}^{-1}$ nyírási sebességig terjedő mérésekkel egyes diszperzióknál még mindig nem értük el a viszkozitási newtoni viselkedésének felső határát, és a határfeszültség további kialakulására sem kaptunk teljes képet, a továbbiakban az eddigieknél lényegesen nagyobb nyírási sebességgel is mértünk. Ezen méréseink közül itt is a Wyoming diszperzióval kapott értéksorozatot mutatjuk be a IV. táblázatban és a 6. ábrán.

Megállapíthatjuk, hogy a folyási határfeszültség a nyírási sebesség növelésével rohamosan tovább emelkedik és a $20-30\ 000\ \text{sec}^{-1}$ érték közben eléri felső határértékét, majd a nyírási sebesség további emelésével rohamosan csökkenő tendenciát mutat.

A viszkozitási részleg nyíróértéke ugyan szintén emelkedik, de még mindig nem arányosan a nyírási sebességgel, úgy hogy a látszólagos viszkozitási értéke még itt is folyton esik és még itt sem éri el a newtoni viselkedés felső szakaszát.

Aránylag legjobban megközelíti ezt a felső 45° -ú részt a I. sz. folyásgörbének 1000 és $3000\ \text{sec}^{-1}$ nyírási értékeinél mért szakasza, ahonnan továbbmenve azonban — nem mint kívánatos — felfelé hajlik a görbe, hogy a keresett 45° -os szakaszt elérje, hanem egyre jobban lefelé hajlik, ami egyre nagyobb eltolódást jelent a 45° -tól és így annak elérése reménytelennek látszik.

Rövid megfontolás igazolja ennek helytállóságát, ez ugyanis természetes következménye a folyási határfeszültség egyre rohamosabb emelkedésének, mely a saját vázának kiépítésére egyre több micellát köt meg és tesz a diszperzióban mozdulatlanná, míláltal a viszkozitást okozó mozgó részek koncentrációja egyre csökken. A viszkozitási részleg

V. táblázat

Mádi nátriumbentonit montmorillonitja, dializált

Koncentráció: 5,03%

Vezetőképesség: $0,98 \times 10^{-4}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}$

Sor-szám	Nyírási sebesség sec^{-1}	Első lebontás			Nyírási sebesség sec^{-1}	Második lebontás		
		τ_b	τ_η	τ_d		τ_b	τ_η	τ_d
		dyn/cm^2				dyn/cm^2		
1.	1,22	237,53	8,83	228,7	0,81	250,73		263,9
2.	4,07	299,12	26,39	228,7	1,22	263,93		263,9
3.	8,14	281,52	52,79	228,7	4,07	325,51	61,61	263,9
4.	12,21	307,91	79,18	228,7	8,14	369,50	105,6	263,9
5.	40,72	422,28	193,55	228,7	12,21	570,26	211,2	299,1
6.	81,43	475,07	246,53	228,7	47,5	840,17	329,9	510,3
7.	122,10	519,06	299,12	228,7	78,72	950,14	439,8	510,3
8.	257,90	607,03	369,50	237,5	128,93	272,13	510,2	461,9
9.	542,90	765,39	510,26	255,1	407,20	1035,71	688,4	367,3
10.	990,80	932,54	668,61	263,9	1 045,00	1310,63	952,3	367,3
11.	1 262,20	1002,92	721,40	281,5	1 805,10	1583,56	1222,9	360,7
12.	4 519,50	1697,93	1359,22	338,7	4 655,20	2639,27	2111,4	527,9
13.	8 211,10	2093,82	1719,92	351,9	8 889,70	3782,95	3118,8	664,2
14.	14 114,90	2133,41	1803,50	329,9	13 707,70	3672,98	3057,2	615,8
15.	27 822,60	2595,28	2243,78	351,9	25 108,20	4222,83	3607,0	615,8
16.	40 716,00	3123,13	2542,49	360,7	38 680,20	4464,76	3915,0	549,8
17.	54 288,00	3563,01	3202,30	360,7	54 288,00	4662,71	4266,8	395,9
18.	76 003,20	4442,77	4165,64	277,1	82 517,80	5234,55	5058,6	175,9

mért nyíróereje tehát nem a méréshez beállított, hanem egy pontról pontra változó ismeretlen, és meg sem határozható koncentrációjú diszperziótól származik, melyből a keresett érték éppen a koncentráció ismeretlensége miatt ki sem számítható, a görbe ismertettét kialakulását azonban érthetővé teszi.

Lényegében hasonló viselkedést tapasztaltunk minden általunk vizsgált különböző lelőhelyről származó elektrolitzegény bentonitdiszperzióinál, a folyásgörbének esetenként csak a nagyságrendje változott. Ennek érzékeltetésére a V. táblázat és a 7. ábrán bemutatjuk a mádi nátrium montmorillonit, valamint a francia eredetű bentonit (VI.) sz. táblázat 8. ábra) diszperziói $80\ 000\ \text{sec}^{-1}$ nyírási sebességig mért folyásgörbéjét is.

VI. táblázat

Francia „bentonit C” eredeti
Koncentráció: 6,17%
Vezetőképesség: $1,5 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}$

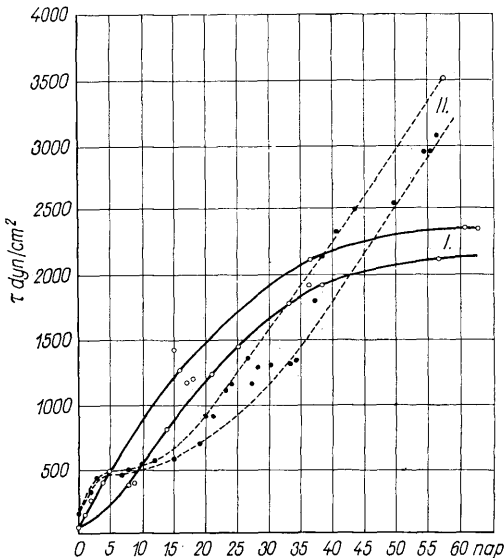
Sor- szám	Nyírási sebesség sec^{-1}	τ_0	τ_η	τ_0
		dyn/cm ²		
1.	0,81	103,37	103,00	103,37
2.	1,22	103,37		103,37
3.	4,07	120,97	4,40	116,57
4.	8,14	112,17	2,20	109,97
5.	12,21	112,17	2,20	109,97
6.	54,29	112,57	4,40	108,17
7.	128,90	118,77	21,99	96,77
8.	271,4	134,16	46,10	87,98
9.	475,0	149,56	65,98	83,58
10.	1 004,3	171,55	87,98	83,58
11.	1 262,2	178,15	94,57	83,58
12.	4 363,8	285,92	202,34	83,58
13.	7 817,5	369,50	274,92	94,57
14.	11 129,0	453,07	358,50	94,57
15.	14 114,9	512,46	417,88	94,57
16.	27 144,0	725,79	629,03	96,77
17.	40 173,1	901,75	804,98	96,77
18.	52 116,5	1060,11	963,33	96,77
19.	73 967,4	1407,61	1297,64	109,97

A határfeszültség tixotróp regenerálódásának időfüggvénye megállapításánál, mint már említettük, a továbbiakban minden esetben úgy jártunk el, hogy a fent ismertett mérés elvégzése után az anyagot a műszerben az utolsó mérésnél nyert határfeszültséggel állandóan terhelve pihenni hagytuk és kezdetben óránként, később naponként igen kicsi nyírási sebességgel, $0,001\ \text{sec}^{-1}$ -el mértük a határfeszültség értékét útmentesen. Utána mindig a legutoljára mért értékekkel terhelve, újra pihenni hagytuk és a mérést a mondottak szerint ismételtük és folytattuk mindaddig, míg elértük a feszültség felső határértékét.

Ilyen mérési sorozat eredményeit mutatjuk be a 9. ábrán a Wyoming és koldui (szaggatott vonal) bentonitok eredeti diszperzióinál egyszeri teljes lebontás után az idő (napok) függvényében. A görbék lefolyása hasonló egymáshoz, sőt közel azonos és általában jellegzetes az összes bentonit diszperziókra. Egyben igazolja a már fent előadottakat. A koldui diszperzió még nem érte el a felső határértéket.

A mért értékek két-két párhuzamos görbébe vagy azok által bezárt sávba esnek, attól függően, hogy a mért értékek a viszkoziméter két koncentrikus hengere közötti résben elhelyezkedő anyagrészeknek a belső hengerhez, illetve a külső hengerhez közel eső részén vagy valamely közbenső részén történt a leszakadás.

Ha a rotációs hengerek fémfületei között pihenni hagyott diszperzióknál nem várjuk meg regenerálódásuk felső határértékének elérését, hanem bizonyos ideig tartó pihenési idő elteltével újra nyírásnak vetettük alá és a már ismertetett módon ismét felvettük a folyásgörbét, kitűnt, hogy a diszperzió lebontásához az első ízben használtknál nagyobb nyírási sebességek szükségesek, tehát a szilárdítás tartósabbá vált. Vonatkozik ez az egyes anyagok eredetétől függően vagy a rugalmas határfeszültségre, vagy a viszkozitási részlegre, néha pedig mind a kettőre.



9. ábra. A rugalmas határfeszültség regenerálódása az idő függvényében I. Wyoming bentonit, 6%-os II. Mád-Koldu bentonit 6%-os

Fig. 9. Régénération de la tension limite élastique en fonction du temps I. Bentonite de Wyoming, 6%, II. Bentonite de Mád-Koldu, 6%

Ha pedig ezt a lebontást és regenerálódást többször ismételjük, elérhetjük, hogy szilárdsága egyre gyorsabban megközelíti, majd eléri határértékét. Ez egyik módja a határérték — mint láttuk — egyébként igen kis regenerálódási sebességének növelésére. Ebben az állapotában a diszperzió már nagyobb nyírási sebességgel sem bontható le, mert mint azt már az előzőekben is említettük és bemutattuk, a határfeszültség értéke a nyírási sebesség további növelése esetén már nem hogy lebontódik, ellenkezőleg, újra növekszik.

Néhány ilyen ismételt lebontás eredményeit — egyben összehasonlítva az ugyanolyan léptékben rajzolt eredeti folyásgörbével — mutatják a . IV, V sz. táblázatok és a 5–7. ábrák. Az első, második és harmadik lebontást az ábrákon arabszámindexszel jelöltük meg. Az ábrákon feltűnően látszik a szilárdulás, a határfeszültség értékének jelentős emelkedése. A legtöbb esetben ezzel arányosan — mint ezt az ábra is mutatja —

csökken a viszkozitási részleg nyíróerő értéke. Ez a változás azonban nem minden esetben arányos és egyértelmű, mert elsősorban attól függ, hogy milyen mértékben változtatja meg a diszperzió koncentrációját a váz felépítéséhez megkötött micellák kiesése.

Mindezen tényezők megvilágítják a bentonit diszperziók ún. előéletét.

Ezek után könnyen érthetővé válik, hogy a különböző, de néha még ugyanazon lelőhelyről származó bentonitok diszperzióinak egyes jellemzői sokszor miért annyira különböznek. Ez attól függ, hogy a vizsgált anyag a lebontás, illetőleg regenerálódás mely stádiumában került vizsgálat alá, vagy felhasználásra.

Ugyanakkor méréseink eredményei megmutatják az utat fent említett értékek befolyásolására és az általunk, valamint a gyakorlat által megkívánt jellemző minőségi értékeknek nem a véletlentől függő folytonos kísérletezés, hanem számítás útján — mindenkor reprodukálható módon történő — elérésére.

Vizsgálataink során elsősorban gyakorlati vonatkozásban annyi újabb probléma vetődött fel, hogy azokat egy tanulmány keretében felderíteni lehetetlen. Annyit azonban mégis meg kell említenünk, hogy a nyert mérési eredményeink igazolják Maxwell J. C. relaxációs elméletét is és első ízben tisztán mechanikai megfontolásokból induktív úton levezetett egyenleteit is. Ezen egyenletekből mérési adataink felhasználásával a bentonit diszperziók egyes jellemzői jól reprodukálható módon kiszámíthatók és ezek a közvetlen mérés eredményeivel is egészen meglepően egyeznek [9].

Az elaszticitásra, viszkozitásra, relaxációra, azok regenerálódására, a tixotrópiára vonatkozó megállapításaink kvantitatív vonatkozásban pedig ezen elméletből is levezethetők, sőt abból magától értetődő következményként adódnak.

Végül meg kell említenünk, hogy az I—VI. táblázatok és a 3—8. ábrák nem a nyers hanem a Schultze-Grunow szerint számított valódi folyásgörbéket mutatják be, a mért nyírófeszültséghez tartozóan kiszámított valódi nyírási sebesség sec^{-1} függvényében.

Az eddig elmondottak, valamint a bemutatott valódi folyásgörbék tanulmányozása után megérthetjük, hogy mikor és miért használhatók, illetve máskor miért nem használhatók a valódi folyásgörbe jellemzői a bentonit diszperzióknak — az előző közleményünkben is kifejtettek szerint — oly megbízható módon való azonosítására. Ahol a valódi folyásgörbe bizonyos diszperziók jellemzésére egyedül nem elegendő, mert a kifejtett okok miatt eltorzult, helyette külön a határfeszültségnek és külön a viszkozitási részlegnek a nyírási sebesség függvényében mért nyírófeszültség értékalakulását kell megadni.

A mérési eredmények összefoglalása és értékelése

Az alábbi 17 pontban összegezzük méréseink részben új megállapításait, a teljesség kedvéért azonban kiegészítve azokat a már általánosan ismert és mérési eredményeink által csupán újból igazolt tényekkel is.

Ismételten hangsúlyozzuk, hogy jelenlegi munkánk mérési eredményei — ahol külön megjegyzést nem tettünk — a lehetőségig elektrolitmentessé tett és montmorillonitban dúsított, 5 %-os és 25 C°-on tartott diszperziókra vonatkoznak.

1. minden általunk vizsgált bentonit diszperziónak szerkezeti viszkozitáción kívül váza és ebből kifolyólag szilárdsága, tehát folyási határfeszültsége is van.

2. Mindkét érték alakulása függvénye a hőfoknak, de sokkal nagyobb mértékben a nyírási sebességnek, a nyíróhatás tartamának, illetve a pihenési időnek.

3. Mint minden szerkezeti viszkozitású anyagnak, a bentonit diszperzióknak súrlódási ellenállása (viszkozitása) is, igen kis nyírási sebességeknél, newtoni viselkedésű, azaz

a nyírási sebességtől független állandó érték (η_0) mindaddig, míg azt az idő függvényében egyre növekvő határfeszültség le nem csökkenti.

4. Minden bentonit diszperziónál a nyírási sebesség növelésével bizonyos – de általában még mindig alacsony értéknél – megkezdődik a struktúra lebontása és ennek következtében a surlódó ellenállás – a „viszkózitás” – értéke kezdetben rohamosan csökken.

5. Ez a lebontás – a surlódó ellenállás folytonos csökkenése – addig tart, amíg elérkezünk a nyírási sebesség ama felső határértékéig, amelyen túl a viszkózitás ismét állandó és a nyírástól már ismét független igen kis érték (η_∞), természetesen mindig feltételezve, hogy a diszperzió koncentrációja állandó marad.

6. Megállapítottuk azt is, hogy az elektrolitmentes diszperzió vázának lebontásához, ellentétben az elektrolittartalmúakkal, egészen kicsi (1 sec^{-1}) nyírási sebesség nem elegendő. A lebontás nagyobb nyírási sebességeknél is folytatódik, sőt néha a folyásgörbe jelentős részén át tart.

Igen érdekes új jelenségként egyes bentonitféleségeknél azt is megállapíthattuk, hogy a diszperzió vázának lebontása, vagyis szilárdsági értékeinek csökkenése a növekvő nyírási sebességek függvényében csak egy bizonyos határértékig (általában) $400 - 10\,000 \text{ sec}^{-1}$ -ig tart. A nyírási sebesség további emelése a vázat már nem bontja – hanem ellenkezőleg, szilárdságát lényegesen növeli, olyannyira, hogy értéke a kiindulás értékét is meghaladhatja.

7. Általánosan ismert tény, hogy mind a váznak, mind a surlódó ellenállást okozó résznek lebontása, illetve regenerálódása időfüggő. A két alkotó külön-külön történt vizsgálatával megállapítottuk, hogy míg az első ízben lebontódó váz lebontási ideje aránylag rövid, a viszkózitási részlegé pedig hosszú, addig a két alkotó regenerálódásánál fordított a helyzet: a viszkózitási részlegé igen gyorsan, a váz azonban aránylag lassan regenerálódik.

8. Előző munkánkban [2] is megállapítottuk már, hogy a váz rendeződése során a viszkózitási részleg mozgékony aggregátumainak megkötésével annak koncentrációját csökkenti, önmaga pedig annak rovására erősödik. Ha ez a folyamat a nyírási sebesség széles határközébe is tart, így a viszkózitási részleghez tartozó nyíróerő folyton változó és ismeretlen koncentrációhoz tartozván a valódi folyásgörbe mért értékei nem összetartozók.

9. A bentonit diszperzió váza és viszkózitási részlege pihenő állapotban is erősödik, a váz szilárdsága pedig az idő függvényében bizonyos határértékhez közeledik, amely az eddig megvizsgált esetekben $3000 - 3500 \text{ dyn/cm}^2$ értékűnek adódott.

10. Az ilyen módon szilárduló váz és növekvő viszkózitás stabilitása kicsi és aránylag kis nyíróerők hatására leépül, összeomlik.

11. Minden eddig megvizsgált diszperziónál megállapítottuk, hogy ha a vázat nyugalmi állapotból kiindulva fokozatosan növekvő nyírási sebességek alkalmazásával bontjuk és utána ismét pihentetjük, a szilárdulás, valamint a regenerálódás sebessége és az egyes értékek stabilitása is minden lebontás után nő. Ugyanakkor a tixotropia csökken, esetleg gyakorlatilag meg is szűnik. Ez tehát egyik lehetőség a diszperzió váza, illetve viszkózitási részlege szilárdságának és stabilitásának befolyásolására.

12. A regenerálódó szerkezet stabilitása annál nagyobb, minél nagyobb mértékű volt a leépülés.

13. Az egy ízben már lebontott és tixotróp regenerálódás útján újra felépült szerkezet ugyanazzal a nyíróerővel már csak részben bontható le, az újra való lebontáshoz nagyobb nyíróerő szükséges, de a lebontás akkor sem teljes.

14. A stabilitásnak fentiek szerint növelhető mértéke jelentősen függ attól, hogy az anyag a mérést megelőző időben a geológiai erők vagy a feldolgozás körülményeinek behatása alatt milyen nagyságú nyíróerőkkel mennyi ideig volt már igénybe véve és mennyi ideig volt lebontott állapotában, vagyis milyen volt az előélete.

15. A különböző helyekről származó bentonitok diszperzióinál — hangsúlyozottan egyébként azonos körülmények között — észlelt különböző magatartás a fentiek szerint tehát nagy valószínűséggel attól függ, hogy az anyag váza előéletében különböző nyíróerők hatására mily mértékig és hányszor épült már le és regenerálódott újra, a mérés időpontjában pedig a regenerálódás mely időszakában van.

16. A víz tixotróp regenerálódásának sebessége általában igen kicsi. A felső hártárérték elérése napokig, sokszor hetekig tart.

17. A felsorolt jelenségek időfüggősége a diszperzióknak elektrosztatikus hatások alá való helyezésével általában befolyásolható, a regenerálódás sebessége pedig növelhető.

18. Hasonló, de a kvantitatív értékelés céljából még további méréseket igénylő hatással vannak a diszperzióra a különféle elektrolitok is.

IRODALOM — BIBLIOGRAPHIE

1. Barna János: Vízépítési bentonit előkészítése. Bányászati Kutató Intézet Közleményei, 1957. II. 2. 43—50. — 2. Barna, J.—Marschalkó, B.: Das rheologische Verhalten wässriger Bentonitdispersionen. Acta Technica Hung. 1956. XV. 77. — 3. Barna, J.: Flow phenomena on aqueous bentonite dispersions. Silicates industriels. Bruxelles, 1959. pp. 554—560. — 4. Barna, J.: Rotations-Viskosimeter nach B. Marschalkó. Acta Technica Hung. 1954. 8. 361. — 5. Buocz Tibor: A Marschalkó-féle rotációs reoviszkoziméter. Építőipari és Közlekedési Műszaki Egyetem Tudományos Közleményei, IX. K. 1. sz. — 6. Schult z-Grunow P.: Kolloid Z., 138.167. 1954. Schult z-Grunow, F.—Weymann, H.: Kolloid Z. 131. 2. 1953. — 7. Prandtl, L.: Z. für angew. Math. Mech. 30.169. 1950. — 8. Rehbinder, P. A.: Kolloidnii Zsurnal 20.526—538. 1958. — 9. Maxwell, J. C.: Theory of Heat. New-Impr. 1904.

Examen des propriétés rhéologiques des dispersions aqueuses de bentonite. II.*

J. BARNA ET B. MARSCHALKÓ

Sur la base de données publiées dans nos communications précédentes, nous avons constaté que la courbe d'écoulement est la plus appropriée à la caractéristique, l'évaluation et l'identification des dispersions de bentonites non-dialisées.

Au cours de l'étude présente nous avons examiné les dispersions de montmorillonites enrichies et privées d'électrolyte par dialyse. On a mis en évidence que les propriétés rhéologiques de ces dispersions (solidité, viscosité, thixotropie, leur valeurs absolues, leur formation en fonction du temps et la vitesse de leur régénération) sont essentiellement différentes de celles de dispersions contenant de l'électrolyte. Dans ce cas l'importance de la courbe d'écoulement va acquérir un aspect nouveau.

Les résultats de nos recherches ont permis de démontrer que la mise au point de la courbe d'écoulement par la méthode usuelle, c'est à dire la représentation de la force de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement et la connaissance de la tension limite d'écoulement seulement pour le moment initial ou bien seulement pour des vitesses de cisaillement tout à fait faibles sont insuffisantes pour la caractéristique des propriétés rhéologiques.

La tension limite d'écoulement change ses valeurs continuellement et, suivant les cas, même par bonds, dans l'intervalle de plusieurs ordres de grandeur de la vitesse de cisaillement en fonction de la formation du squelette. Les valeurs mesurées nous ont permis de mettre en évidence la désintégration des dispersions en question, leur régénération thixotropique, la vitesse de la régénération, l'augmentation de la stabilité des dispersions en fonction de l'échelle de la désintégration, ainsi que les causes de tous ces phénomènes. Finalement, nous avons élucidé tous les facteurs par lesquels les propriétés (surtout les propriétés mécaniques) des dispersions de bentonites provenant de gisements différents peuvent être influencées de la manière la plus favorable, et on a abordé même les facteurs qui agissent au sens opposé. Sur cette base, on a élucidé ce qui correspondrait à la notion des «antécédents» des bentonites et de leurs dispersions.

Ces résultats révèlent, à la fois, que la valeur pratique des bentonites expansives — c'est à dire celle des bentonites à haute teneur en montmorillonite — sera déterminée dans la suite non pas tant par le gisement que par la méthode de préparation qui peut être élaborée sur la base de nos constatations mentionnées ci-dessus.

* Institut de Recherches Minières, Budapest Communication présentée à la séance de la Section de minéraux Argileux de la Société Géologique de Hongrie, le 10 avril 1961, et à la séance de la Section Rhéologique de l'Association des Chimistes Hongrois, le 12 mai 1961.

* Communication précédente: Acta Technica Hung. 1956, Tomus XV, p. 77.

A BENTONITOK KATIONADSZORPCIÓJA ÉS TELÍTETTSÉGE

DR. DI GLERIA JÁNOS

Összefoglalás: A bentonitok adszorpciós tulajdonságainak meghatározásával kapcsolatban számos módszertani kérdés merül fel. Azok a vizsgálati eljárások, amelyeket a ténylegesen adszorbeált kationok mennyiségének (S értékének) és a maximálisan adszorbeálható kationok mennyiségének (T értékének) meghatározására alkalmaznak, nagyon gyakran különböző eredményeket adnak. Ez azért van, mert a vizsgálat folyamán a legtöbb eljárásnál megváltoztatjuk a bentonit részecskék felületén helyet foglaló adszorpciós réteg eredeti állapotát, sőt a T érték meghatározásánál nagyobb p_H -jú vegyszerek alkalmazásakor a bentonit kristályrácsát is megbonthatjuk.

Vizsgálataim szerint ^{45}Ca izotóp és Ca-acetát-ecetsav tompítóoldat alkalmazásával a bentonitok valódi S és T értéke meghatározható, ha a bentonit nem tartalmaz olyan anyagokat, amelyek kristályrácsába a Ca-ionok beépülhetnek.

A bentonitokban levő agyagásvány részecskék képesek különböző ionokat felületükön megkötni. Az így megkötött ionok más ionokkal rendszerint könnyen kicserélhetők. Az ionadszorpció és ioncsere tekintetében bentonitok esetében elsősorban a kationok játszanak nagy szerepet. Ennek az a magyarázata, hogy a bentonitokban levő montmorillonit agyagásvány-kristályok felületén elsősorban negatív töltésű helyek vannak főléslegben. Ezek a negatív töltésű helyeken a kationok csak lazán kötődnek meg és így ezek más ionokkal könnyen kicserélhetők. Régebben a montmorillonit agyagásvány-kristály lemezek széléin előforduló szabad elektromos töltésű helyekkel igyekeztek az ionadszorpciót megmagyarázni. Ez a feltevés azonban nem bizonyult helyesnek, mert a montmorillonit kristálylemezek széléin levő szabad negatív töltések sokkal kevesebb kationt képesek megkötni, mint amennyi a mérések alapján ténylegesen megkötődik a montmorillonit részecskék felületén. R o s s és H e n d r i c k s [2] a negatív töltésű helyek keletkezését oly módon magyarázzák, hogy a montmorillonit kristálylemezek felső és alsó felületén helyet foglaló tetraederes SiO-rácsrétegben egyes helyeken a 4 vegyértékű szilíciumionok helyett 3 vegyértékű alumíniumionok épülnek be és így a kristályrácsban levő negatív töltésű oxigénionok töltésénél kevesebb lesz a pozitív töltésű ionokból származó töltés mennyisége. Ez azt eredményezi, hogy a tetraederes SiO-rácsrétegek felületén szabad negatív töltésű helyek keletkeznek. Hasonló hatást váltanak ki az oktaederes rácsrétegben a 3 értékű Al-ionok helyett beépült 2 értékű ionok (Mg, Fe stb.) is. Újabb vizsgálatok adatai szerint az adszorbeált kationoknak több, mint 80 %-a a montmorillonit kristálylemezek felületén kötődik meg. A montmorillonit kristálylemezek széléin előforduló negatív töltések mennyiségét és így az adszorbeált kationok mennyiségét is fokozni lehet a montmorillonit őrlésével. Az őrlés hatására a montmorillonit adszorpciós kapacitása $P a l l m a n n$ [1] szerint a kétszeresére is emelkedhet.

A bentonitok elsősorban Ca, Mg, K és Na ionokat adszorbeálnak. Az ily módon adszorbeált kationok ionos kötással kapcsolódnak a montmorillonit részecskékhez. A bentonitok fémkationokon kívül hidrogén (hidronium) ionokat, vagyis protonokat is képesek megkötni. A protonok megkötése a montmorillonit részecskék felületén együtt jár a részecskék elektromos töltésének megváltozásával. Ez azért van, mert a protonok belépnek a montmorillonit kristálylemezek felületén helyet foglaló szabad negatív töltésű oxigénionok elektronhéjába és így közömbösítik annak töltését. A montmorillonit agyagásványkristályok ezek alapján olyan óriás molekuláknak tekinthetők, amelyek felüle-

tén egyrészt a gyenge savnak megfelelő — protonleadásra képes — OH gyökök, másrészt a gyenge sav anionjának megfelelő — proton felvételre képes — negatív töltésű O⁻ gyökök (anionok) fordulnak elő. A 100 g bentonit által adszorbeált kationok mennyisége 60–120 mval között változik. A tiszta montmorillonit ezzel szemben 150 mval kationt is képes adszorbeálni.

Régóta ismert jelenség, hogy az agyagásványok az általuk adszorbeált kationokat sóoldatok hatására más kationokkal cserélik ki. Az ioncsere több tényezőtől függ. Ezek közül legfontosabbak a kationok minősége, a kicserélésre felhasznált só-oldat töménysége és az adszorbeált, ill. a sóoldatban levő kationok hidratáltsága. Egyes ionok képesek a montmorillonit kristályrácsába is beépülni. Ezek sokkal nagyobb erővel vannak megkötve, mint az adszorbeált ionok, ezért kicserélésük is lassúbb folyamat. A kicserélhető kationok mennyiségét többféle eljárással lehet meghatározni. A kicserélésre rendszerint olyan sóoldatot használunk, amelynek kationja a bentonitban nem fordul elő. Ha a bentonitot ilyen sóoldattal mossuk át, akkor a kicserélő oldat nagy töménysége következtében az adszorbeált kationok gyakorlatilag teljes egészükben a folyékony fázisba kerülnek és a bentonit részecskék felületén csak a kilúgozásra (kicserélésre) felhasznált sóoldat kationjai foglalnak helyet. Ha a bentonit kilúgozására felhasznált sóoldatban meghatározzuk az idegen kationok mennyiségét, akkor azok összege egyenlő lesz a bentonitok felületén adszorbeált kationok mennyiségével. A mérési adatokat rendszerint 100 g bentonitra vonatkoztatva mvalban fejezzük ki. Az adszorbeált kationok mennyiségének összegét a bentonitok S-értékének nevezzük. A fenti eljárással közvetlen módon meghatározott kationok az adszorbeált kationokon kívül magukba foglalják a bentonitokban eredetileg jelenlevő oldható sók kationjait is, valamint mésztartalmú bentonitok esetében a jelenlevő kalciumkarbonátból feloldódott kalciumionokat is. Az eljárás hibája szélsőséges esetekben oly nagy is lehet, hogy a bentonitok ilyen módon meghatározott S-értéke nagyobb lesz a bentonitok maximális adszorpciós kapacitásánál (T-érték). Pontosabb értékeket szolgáltatnak a bentonitok S-értékének közvetett meghatározására alkalmazott eljárások. Ezek az eljárások azon alapulnak, hogy első lépésben a bentonit kicserélhető kationjait egy analitikailag jól meghatározható kationnal cseréljük ki. Ezután a főlös sóoldatot kimosva a bentonitból a becserélt kationt egy másik kicserélő sóoldattal cseréljük ki. A kicserélő sóoldatban ezután meghatározzuk a bentonitba becserélt kation mennyiségét és azt 100 g-ra átszámítva mval-ban kifejezve megkapjuk a bentonit S-értékét. Amennyiben a kicserélő sóoldat 8 ρ_H -jú tompító oldatot is tartalmaz, akkor a mért S-érték azonos lesz a bentonitok T-értékével. Ez az eljárás sót, valamint meszt tartalmazó bentonitoknál is jobb eredményeket szolgáltat, mint az előző eljárás. A bentonitok S-értékeinek meghatározásánál figyelembe kell venni a kicserélés folyamán bekövetkező protolitikus reakciók befolyását is, mert ezek megváltoztatják a bentonitok felületének eredeti töltését és így S-értékét is. Legcélzerűbb az S-érték meghatározását olyan tompítóoldattal végezni, amely a bentonittal, mint tompítórendszerrel egyensúlyban van, vagyis a meghatározás folyamán protonokat a bentonitnak sem át nem ad, sem attól át nem vesz. Ebben az esetben csak ioncsere következik be és az eredmények a bentonitok tényleges S-értékét adják meg.

Mint már az előzőekben említettem a bentonitok fémkationokon kívül hidrogénionokat (protonokat) is adszorbeálnak. Ha a bentonitban levő agyagásványrészecskék felületén helyet foglaló OH-gyökökből a protonokat egy megfelelő tompítóoldattal leszáktítjuk, akkor azok helyén negatív töltésű ionok keletkeznek, amelyek képesek kationokat adszorbeálni. A bentonitoknak 100 g-ra vonatkoztatott és mval-ban kifejezett maximális kationadszorbeáló kapacitását T-értéknek nevezzük. A bentonitok T-értékének meghatározásánál erősebb protonelvonó vegyületek (erős bázisok) alkalmazva nagyon gyakran megváltoztatjuk a bentonit részecskék eredeti állapotát. Erős bázisok hatására ugyanis

nemcsak az agyagásványok felületén helyetfoglaló, hanem a kristályrácsba beépült OH-gyökökből is leszakítjuk a protonokat, másrészt az agyagásvány részecskéket ily módon részben fel is oldhatjuk. Ez az oka annak, hogy nagyon nehéz a bentonitok, ill. más agyagásványok tényleges T értékének meghatározására megfelelő eljárást kidolgozni.

A bentonitok telítettsége alatt azt az értéket (V) értjük, amely megmutatja, hogy a bentonitok által ténylegesen adszorbeált kationok mennyisége (S) hány százaléka a maximálisan adszorbeálható kationok mennyiségének, T-nek, vagyis

$$V = \frac{100 S}{T}$$

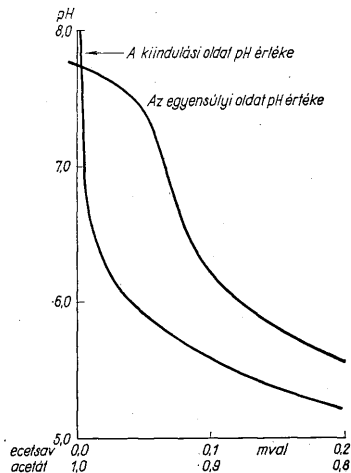
A bentonitok tényleges S, T és V értékének meghatározásánál leghelyesebben akkor járunk el, ha azokat olyan tompító rendszereknek tekintjük, amelyeknek OH és O⁻ komponensei egy szilárd fázis felületén foglalnak helyet. Ha a bentonitokat folyékony fázisú tompítórendszerekkel (tompítóoldatokkal) hozzuk kölcsönhatásba, akkor a folyékony fázisban bekövetkező változásokból kiszámíthatjuk a bentonitokban, mint tompítórendszerekben bekövetkező változásokat (S és T-S értékben történő változások). A vizsgálatot oly módon végezzük, hogy azonos mennyiségű bentonitmintákat azonos mennyiségű, de különböző p_H-értékű tompítóoldatokkal elegyítünk és az egyensúly beállta után megállapítjuk a folyékony fázis p_H-értékét, valamint sav/anion arányát. Ugyanezeket a vizsgálatokat elvégezzük bentonit nélkül az eredeti tompítóoldatokon is. A tompítóoldat p_H-jában, valamint a komponensek mennyiségében beállott változásokból kiszámíthatjuk a bentonit által megkötött, ill. a bentonit által leadott protonok mennyiségét, vagyis a bentonit S értékében bekövetkező változásokat. A kapott mérési adatok felhasználhatók a bentonitok protonmegkötő, ill. protonleadó képességének jellemzésére. A bentonitoknak, mint tompító rendszereknek jellemzése céljából egy istenmezejei bentonitból készített Ca-bentonittal és ecetsav- Ca-acetát tompítóoldattal végeztem vizsgálatokat. Mérési eredményeimet az 1. ábra grafikonja tünteti fel. Első lépésben meghatároztam annak a tompítóoldatnak p_H-ját, ill. összetételét, amely a bentonittal a protolitikus folyamat tekintetében egyensúlyban van (Egyensúlyi p_H = p_{He}). Az 1. sz. grafikonból jól látható, hogy a bentonit a 7,76 p_H-jú tompítóoldattal van egyensúlyban, mert a tompítóoldatok kezdeti p_H-ját feltüntető görbét ennél a pontnál metszi az egyensúlyi tompítóoldatok p_H-értékét feltüntető görbe. Második lépésben 7,76 p_H-jú ecetsav/Ca-acetát tompítóoldattal lúgoztam ki a bentonitot, majd a fölösleges tompítóoldatot vízzel kimostam és NH₄Cl oldattal kicseréltem az adszorbeált kalciumot. Ezután az ammonkloridos kivonathban meghatároztam Ca mennyiségét, valamint az acetát-ionok mennyiségét is. Az acetát-ionokkal egyenértékű Ca mennyiségét levonva az oldatban levő Ca mennyiségéből, megkaptam a bentonit S értékét.

A bentonit S értékében a különböző tompítóoldatok hatására beálló változásokat a tompítóoldatokból felvett (leadott) protonok (ecetsav) mennyiségéből számítottam ki. Ezek az adatok leolvashatók az 1. sz. grafikonból is, de helyességüket közvetlenül is ellenőriztem a bentonittal egyensúlyban levő tompítóoldatban az ecetsav és acetát mennyiségének meghatározásával.

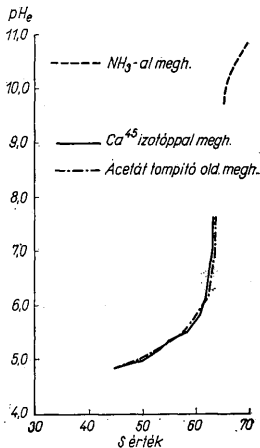
Az előzőekben ismertetett vizsgálatokat oly módon is végrehajtottam, hogy a tompítóoldatban levő Ca-ionokat Ca⁴⁵ izotóppal jeleztem és a bentonitok S értékét az izotóp megoszlási törvény alapján számítottam ki. Mérési adataimat a 2. ábra grafikonja tünteti fel. A grafikonból nagyon jól látható, hogy a bentonitok S értékében beálló változásokat mind a tompítóoldat összetételében beálló változások alapján, mind pedig a Ca⁴⁵ izotóp megoszlási aránya alapján, kielégítő pontossággal meghatározhatjuk. A vizsgálati adatokból, ill. az adatokat feltüntető grafikonból látható, hogy a bentonitok S értéke nagymértékben függ a vele érintkező folyékony fázisban levő tompítószert p_{He} értékétől.

Természetes viszonyok között a bentonitokkal érintkező folyadékban H_2CO_3 -ból, továbbá HCO_3^- és CO_3^{2-} -ionokból álló tompítórendszer van jelen. Ezek zavaró hatása a vizsgálatok folyamán is jelentkeznek. Így pl. a Ca-acetát tompítóoldatból 7 p_{H} fölött CaCO_3 csapódik ki. Ezért nagyon fontos, hogy az ismertetett vizsgálati eljárásokat lehetőleg CO_2 mentes atmoszférában végezzük el.

A bentonitok maximális adszorpciós kapacitásának (T-érték), vagyis a maximális S értéknek meghatározása céljából a bentonit mintákat különböző töménységű hig NH_3



1. ábra. A kiindulási és egyensúlyi tompítóoldat p_{H} -értéke — Fig. 1. p_{H} value of the initial and the equilibrium damping solution



2. ábra. A bentonit p_{H} -értéke és S értéke közötti összefüggés — Fig. 2. Relationship between the p_{H} value and the S value of the bentonite

oldatokkal elegyítettem és a kiindulási, valamint az egyensúlyi oldatban meghatároztam az NH_3 - és az NH_4 -ionok mennyiségét, továbbá az oldat p_{H} értékét. A keletkezett NH_4 -ionok mennyiségéből kiszámítottam a bentonitok különböző p_{H} -értékhez tartozó T-S értékét és abból a különböző p_{H} -értéknek megfelelő S értékeket. A kapott eredményeket a 2. ábra grafikonján a szaggatott vonallal kihúzott rész tünteti fel. A grafikonban láthatjuk, hogy a vizsgált bentonit S értéke 7 és 9 p_{H} -ek között csak kis mértékben változik 9,5 p_{H} -n felül, azonban erősen emelkedik. Ez az emelkedés már valószínűleg összefügg a bentonit kis mértékű megbomlásával. Ezt a feltevést az is alátámasztja, hogy magasabb p_{H} -nál a folyékony fázisban már az SiO_4 -ionok is kimutathatók.

IRODALOM — REFERENCES

1. Pallmann, H.: Bodenkundliche Forschung (Berlin) 6.21. 1938. — 2. Ross, C. H. — Hendricks, S. B.: U. S. Geol. Survey Prof. Paper 205 B. 1-77. 1945.

Adsorption and saturation of cations in bentonites

DR. J. DI GLÉRIA

The author produced Ca bentonite from a bentonite sample of the Istenmezeje deposit by means of a buffer solution comprising Ca acetate the pH of which was in equilibrium with the bentonite. He used this solution for the determination of the amount of adsorbed cations (S value) and of the degree of their saturation ($V = 100 S/T$ value). The p_H value of the equilibrium buffer solution corresponds with the apparent p_H value of the bentonite conceived as a buffer system. After its treatment by the buffer solution the bentonite sample was washed in distilled water and the adsorbed Ca ions were exchanged by NH_4Cl solution and subjected to a quantitative measurement. The quantity of Ca measured for 100 g bentonite and expressed in mval gives the S value of the bentonite.

After the S value of the bentonite had been determined the author treated the Ca bentonite samples, prepared according to the above description, by Ca acetate buffer solutions having different p_H and labelled with ^{45}Ca isotope, and he determined the distribution of the isotope between the solid and the fluid phases, on the one hand, and the quantity of the Ca ions and of the acetic acid in the buffer solution, on the other. The knowledge of the original activity of the buffer solution, as well as of its Ca and acetate content permitted the author to calculate the distribution of the Ca ions and of the protons (H ions) in the buffer system of the bentonite and the Ca acetate, i.e. the S value of the bentonite, in the case of equilibrium. The relationship between the p_H value of the bentonites and the S value is illustrated by fig. 2. It shows clearly that the S values computed from the distribution of ^{45}Ca , on the one hand, and from the variation of the Ca content of the buffer solution, on the other hand, are well conformable.

The author mixed the Ca bentonite with NH_3 solutions of different concentration in order to determine the maximum adsorbing capacity of the bentonites (their $S = T$ value), and he computed the value of the NH_3 molecules, the quantity of the NH_4 ions in the initial solution and the equilibrium solution, and the p_H value of the fluid phase. From the quantity of the NH_4 ions brought about in this way, he computed the $(T-S)$ values as well as the S values referring to different p_H values. The results of these analyses also are shown in fig. 2. It can be seen that the S value of the examined bentonite from Istenmezeje is constant within the range of p_H 7 to 9. Over p_H 9,5 the S value increases again, probably due to the decomposition of the bentonite on a smaller-scale i.e. to changes in the initial (true) value of T of the latter. This assumption is testified by the fact that at a higher p_H value also the SiO_4 ions make their appearance in the fluid phase.

AGYAGFÉLESEGEK VÍZGŐZADSORPCIÓS IZOTERMÁINK TANULMÁNYOZÁSA

A FAJLAGOS FELÜLET SZEREPE AZ AGYAGOK TULAJDONSÁGAIBAN

DR. JUHÁSZ ZOLTÁN

Összefoglalás: Az agyagfélésegek vízgőzadszorpciós izotermáját dinamikus deszorpciós készülékkel határoztam meg. Az adszorpciós egyensúlyokat adszorpciós potenciálgörbékben tanulmányoztam, melyeknek 3 fő része van: kis nedvességeknél nagy energiával kötött víz szakasza, mely a felületen megkötött kation minőségétől függ; közepes nedvességtartalmaknál egyenes szakasz, melyeknek végső kritikus pontja a felületi kationtól független; nagyobb nedvességtartalmaknál harmadik szakasz, mely az agyag belső morfológiájától és a felületi ion minőségektől függ. Az adszorpciós potenciálgörbékéből az agyag fajlagos felülete meghatározható. Néhány példán a fajlagos felület és a technológiai tulajdonságok közötti összefüggést ismertetem.

Az agyagfélésegek vízgőzadszorpciós izotermáit – az ún. tenziógörbéket – már igen sok szerző tanulmányozta. E munkáknak többnyire háromféle célja volt: vagy az agyagásvány-vízrendszer tisztán elméleti megismerésére törekedtek, vagy teljesen gyakorlati jelentőségű volt, amennyiben az agyagok optimális szárítástechnikájának megállapítását tűzték ki feladatuk, vagy – sokkal kisebb számban – általában az agyagok fajlagos felületét határozták meg. A nagy számú kísérleti és elméleti munka ellenére – beleértve a DTA-görbék kiértékelését is – az agyagok vízgőzadszorpciós izotermáinak értelmezése még nem tekinthető lezártnak; sok, még ma is vitatott kérdés nyitott maradt. Ezért indokolt, ha a vízgőzadszorpciós izotermák vizsgálatával, azok értelmezésével foglalkozunk.

1. Kísérleti metodika

Az agyagok adszorpciós izotermáját legegyszerűbben kísérletileg úgy határozhatjuk meg [1], hogy az előzőleg teljesen kiszáritott és lemért súlyú mintákat ismert és változó relatív vízgőznyomású zárt edénybe helyezünk, majd az egyensúly létrejötte után lemérjük a felvett víz mennyiségét (a minták súlygyarapodását). A különböző páratartalmú levegő ismert töménységű só-, vagy kénsavoldatokkal állítható elő. E sztatikus módszernél levegő jelenlétében az egyensúly igen hosszú idő (több hét) alatt áll be. Ellenben, ha a porhalmazon keresztül alulról felfelé olyan ütemben szívatumk át száraz levegőt, hogy az áramlás következtében a halmaz fellazul és a szemcsék nagy része fluidizált állapotba kerül, akkor a folyamat igen nagy sebességgel megy végbe.

Ezt a mérési elvet a következő kísérleti berendezéssel valósítottam meg (1. ábra).

A ismert koncentrációjú kénsavoldatot tartalmazó 1000 ml-es gázmosó edény. A kénsavoldaton átszívott levegő relatív nedvességtartalma a kénsavoldat koncentrációjával állítható be. Célzerű a mosópalack hosszabbik, a kénsavoldatba merülő végére nagyobb porúsú üvegszűrőt forrasztani, az edénybe pedig Raschig-gyűrűket helyezni, mert ezáltal a légnedvesség jobban megközelíti az elméleti értéket. A tenzió száraz-nedves hőmérőpárral gyakran ellenőrzendő.

A nedves levegő *B* áramlási sebességet szabályozó csapon keresztül *C* adszorpciós edénybe jut. Ez két, egymással szemben légmentesen illesztett jénai G-4-es szűrő, mely a vizsgálandó mintát tartalmazza. Az áramlás sebességét úgy állítjuk be, hogy a vizsgálandó minta szemcséinek nagyrésze az áramló levegőben lebegjen. Mérés alatt a finom porszemek a felső szűrőre vékony filmet alkotva tapadnak, ezért az áramlást időnként

(5–10 percenként) a B csap elzárásával megszakítjuk, enyhe ütögetéssel a feltapadt por leesését elősegítjük, majd az áramlást ismét megindítjuk. A mérést mindaddig folytatjuk, amíg a szűrőpár súlya állandó nem lesz (kaolinnál 1–2 óra, bentonitnál 3–4 óra).

Az alsó szűrőn levő minta keveredését D rázóberendezéssel segíthetjük elő.

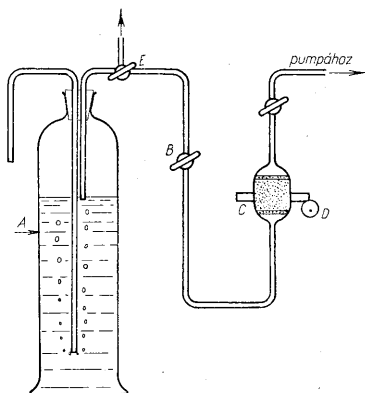
Az E T-csappal ellátott csövön keresztül a gázosópalackokba óvatosan levegőt komprimálva a palackokban levő kénsav őrítése, ill. vakuum alkalmazásával a palackok újratöltése könnyen elvégezhető.

A levegő áramlását olaj-lég-pumpával valósíthatjuk meg.

5 hasonló készüléket kapcsolva párhuzamosan – mind az 5-be más és más kénsavoldatot rakva – az izoterma 5 pontja megállapítható pl. 0–0,7 relatív vízgőznyomás-tartományban.

Mivel az adszorpciós izotermák felvételéhez sokkal több idő szükséges mint a deszorpciósakhoz, továbbá, mert utóbbiak minden esetben sokkal reprodukálhatóbbak, mint az adszorpciós izotermák, ezért mindig magas nedvességtartalmú mintákból indulunk ki és deszorpciós izotermákat veszünk fel.

Az egyensúly beállta után a minták nedvességtartalmát 140 C°-on vagy 200 C°-on való, súlyállandóságig tartó szárítással határozzuk meg. A nedves ségtartalmat 100 g száraz anyagra eső vízmennyiséggel fejezzük ki (W%).



1. ábra. A vízgőzadszorpciós izotermák felvételére használt készülék elvi vázlata. A. Ismert töménységű kénsavoldat, B. Szabályozó csap, C. Mintatartó edény, D. Rázószerkezet, E. Hármás elágazási csap.

Рис. 1. Принципиальная схема прибора для регистрации изотерм адсорбции водного пара. А. Раствор серной кислоты известной концентрации, В. Регулирующий кран, С. Сосуд для пробы, D. Устройство для тряски, Е. Трехходовой кран

2. Az adszorpciós izotermák értéklése

Az adszorbeált vízmennyiséget a mindenkori relatív vízgőznyomás függvényében ábrázolva, az adszorpciós izotermákat nyerjük. Valamennyi vizsgált agyagféleségnél vagy egyszerű telítési, vagy – legtöbbször – inflexiós görbéket kaptunk. (Általában az inflexiós görbék kritikus (inflexiós) pontja alatti szakaszt mint tiszta fizikai adszorpciós, e fölötti részt (magasabb gőznyomás) mint kapillárkondenzációs ágat tartják nyilván.)

Az adszorpciós izotermákból az adszorpciós potenciál-görbék szerkeszthetők meg: a mindenkori egyensúlyi nedvességtartalom függvényében annak a térfogati munkának az értéke, melyet a molnyi vízgőzzel kell közölnünk, midőn p parciális egyensúlyi nyomásról p₀ parciális (telítettségi) nyomásra komprimáljuk:

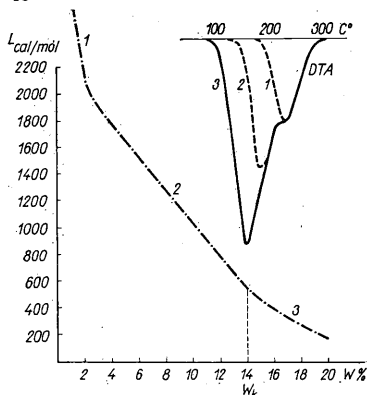
$$L = RT \ln \frac{p}{p_0} - RT \ln p$$

Ez a munka egyúttal a p parciális vízgőzzel egyensúlyban levő nedves agyag adszorpciós potenciálja is. (Ca-bentonitra lásd a 2. ábra eredményvonalát.)

Az adszorpciós potenciál-görbéken 3 szakasz állapítható meg: az első (kis nedvességtartalom-tartományban) meredeken emelkedő görbe, a második egyenes szakasz (közepes

nedvességtartalmaknál), a harmadik (nagyobb nedvességtartalmaknál) enyhén vagy meredeken hajlik az abszcissa-tengely felé.

1. szakasz vizsgálata (1. istenmezejei Ca-bentonit, 2. ábra): Az adszorpciós potenciál-függvénynek ez a szakasza nagy energiával kötött víz jelenlétére utal. A meredek emelkedésből arra következtethetünk, hogy a víztartalom fokozatos csökkentéséhez rohamosan növekvő energiabefektetésre van szükség.



2. ábra. A vízgőzadszorpciós potenciál változása a bentonit nedvességtartalmának függvényében ($L-W$); Jobb sarokban különböző nedvességtartalmú bentonitok DTA-görbéi 300 °C-ig. A különböző energiával kötött víz eltávolítása a DTA-görbékben jól kivehető

Рис. 2. Изменение потенциала адсорбции водного пара в зависимости от содержания влаги в бентоните ($L-W$); В правом углу — кривые дифференциально-термического анализа бентонитов с разными содержаниями влаги до 300 °C. По кривым дифференциально-термического анализа отчетливо обнаруживается удаление вод, связанных разными энергиями

nes végét jelző könyökponthoz tartozó W_k minőségétől.

A DTA-görbéken (2. ábra, felső rész, 2. görbe) a második szakasznak megfelelő víz eltávolása alacsonyabb hőmérsékleten megjelenő endoterm zsák formájában észlelhető. Minél nagyobb a minta nedvességtartalma, annál nagyobb a zsák területe.

3. szakasz vizsgálata: Jellemző, hogy a vízmegkötés energiája itt kicsi. A szakasz felső határához (a második szakasz alsó W_k határához) tartozó nedvességtartalom egybeesik az adszorpciós izotermák inflexiós pontjával. A DTA-görbéken elkülöníthető, alacsony hőmérsékleten jelentkező endoterm-zsák a szakasz különálló jellegét bizonyítja (2. ábra, 3. DTA-görbe).

Az adszorpciós potenciálgörbék harmadik szakaszát mind az ásvány belső morfológiája, mind a felületen levő ion minősége és mennyisége befolyásolja.

A vízgőzadszorpciós potenciálgörbék alkalmasak arra is, hogy általuk az agyagok egyik legfontosabb jellemzőjét, a fajlagos felületét meghatározzuk, mivel W_k érték a felületen levő kationok minőségétől független és csak a felület nagyságától függ. E kritikus nedvességtartalom grafikus meghatározása egyszerűen megvalósítható. Ha a kritikus nedvességtartalmat 46,5-del szorozzuk, a fajlagos felületet nyerjük, m^2/g egységekben.

A DTA-görbéken (pl. Ca-bentonit) e víz eltávolásával kapcsolatosan különálló (sok esetben fedett) endoterm-zsák jelenik meg magasabb hőmérsékleten, amely határozottan jelzi a megkötött víz e részének nagyobb kötési energiáját (2. ábra, 1. görbe).

A nagy energiával kötött víz mennyisége — azonos agyagon belül — a cseréképes kationok minőségétől függ és az ionhidratációs energiával arányos.

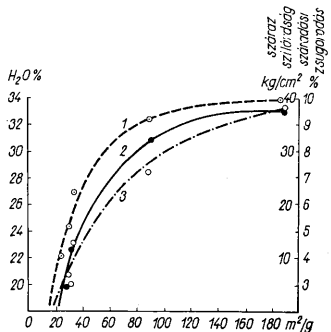
2. szakasz vizsgálata: Az adszorpciós potenciálgörbék második szakasza egyenes, ami azt jelenti, hogy a víz megkötésének mechanizmusa — energetikai szempontból — e szakaszon belül minden víztartalomra azonos. Az egyenes iránytangense és helyzete az L, W koordináta-rendszerben az anyagi minőség és azonos agyagon belül a felületen levő kation minősége szerint változik, de az egy-

víz-tartalom független a felületi ion

A fajlagos felületet felhasználhatjuk az agyagféleségek diszperzitásfokának jellemzésére. Bár a diszperzitásfok önmagában nem elegendő arra, hogy vele az agyagok valamennyi fizikai és technológiai tulajdonságát leírjuk, ennek ellenére néhány tulajdonságra a fajlagos-felület nagyságából következtetni tudunk. Így pl. igen jó összhangban van az agyagok plaszticitásával. A 3. ábrán különböző kaolinok és agyagok fajlagos felületének függvényében feltüntetettük azokat a víztartalmakat, melyeknél a vizes agyagmasszából készített test azonos erővel összenyomva, azonos deformációt mutatott, valamint e próbatestek száradási zsugorodását és a száraz próbatest hajlítózsilárdságát. Bár ezeket az értékeket egyéb felületi és morfológiai tulajdonságok is nagymértékben befolyásolják, látható, hogy elsősorban a fajlagos felülettel mutatnak egyértelmű összefüggést.

A bemutatott példákkal azt kívántuk kihangsúlyozni, hogy az agyagok tulajdonságainak vizsgálata során azok diszperz jellegét elsősorban kell figyelembe venni. Az atomok rendeződése folytán létrejött kristályszerkezet igen kis, önálló testeket hoz létre, s az azokból felépülő kőzetnek igen nagy felülete van. A nagy felület révén a felület szabad energiája a belső (kötési) energiák mellett már nem hanyagolható el. A felületek egymásra, vagy környezetükre meghatározott törvényszerűséggel hatnak, s az apró elemi testekből felépült ásvány, vagy kőzet fizikokémiai tulajdonságait nagymértékben befolyásolják.

Ezért a diszperzitásfok az agyagnak éppen olyan fontos jellemzője, mint az atomok rendeződését kifejező ásványtani összetétel.



3. ábra. Különböző agyagfajták megmunkálási vízének (1); a bentonit-homokkeverék száraz szilárdságának (2); valamint a nedves formatestek száradási zsugorodásának (3) változása a nyersanyag fajlagos felületének függvényében
 Рис. 3. Изменение воды, использованной для обработки разных сортов глин (1); сухой прочности смеси бентонита и песка (2); и усадки при сушении влажных форменных тел (3) в зависимости от удельной поверхности сырья

Изучение изотерм адсорбции водного пара на разновидностях глин и роль удельной поверхности в свойствах глин

ДР. З. ЮХАС

Изотермы адсорбции водного пара на разновидностях глин изучались при помощи прибора для динамической десорбции. Автор статьи изучал адсорбционные равновесия по потенциальным кривым адсорбции, состоящим из 3 основных частей: 1) участок воды, связанной большой энергией при небольших величинах влажности, который зависит от качества катионов, связанных на поверхности; 2) прямолинейный участок при средних содержаниях влажности, крайние критические точки которого независимы от поверхностных катионов; 3) третий участок, появляющийся при больших содержаниях влажности, который зависит от внутренней морфологии глины и качеств поверхностных ионов. По потенциальным кривым адсорбции можно определить удельную поверхность глины. На нескольких примерах рассматривается зависимость между удельной поверхностью и технологическими свойствами..

METILÉNKÉK ÉS MALACHITZÖLD ADSZORPCIÓJA HIDROGÉN-MONTMORILLONITON

RAPPNÉ SIK STEFÁNIA

Összefoglalás: A H-montmorillonit on a bázikus anilinfestékek részben irreverzibilisen adszorbeálódnak. Az adszorpciós folyamatot két szakaszra oszthatjuk: az ioncserés adszorpcióra és a fizikai adszorpcióra. Az adszorpciónak az ioncserére eső szakasza pH -méréssel követhető. A pH -görbe vízszintes, egyenes szakaszából kiszámítható a báziscserkapacitás, az S -érték, amely jól megegyezik a más módszerrel meghatározott S -értékkel. A bepárlás, a dehidratálás és a magasabb hőmérsékleten való szárítás hatására megváltozik a H-montmorillonit adszorpciós képessége, mivel ezek a hatások az agyagásvány aggregálódását segítik elő. Az adszorpciós izotermából, az adszorbeált festék mennyiségéből kiszámítható a H-montmorillonit fajlagos felülete, amely szuszpenzióban a legnagyobb, a dehidratált, szárított és hevített készítményeké kisebb.

A montmorillonitok több jellemző tulajdonsága függ a felülettől. Ezek közé a tulajdonságok közé tartozik a montmorillonit nagy adszorbeáló képessége is, amely számos más tényező mellett változik a montmorillonitot telítő ionok minőségével, a peptizáltság fokával. Ha például a montmorillonit állapotában hőmérséklet emelés hatására olyan változás következik be, amely a felületet is megváltoztatja [9], akkor a hőmérséklet hatása az adszorpciós sajátosság vizsgálatával jól követhető. Bázisos anilinfestékeknek hidrogén-montmorilloniton való adszorpciója azonban bonyolult folyamat. Ezért csak az adszorpciós viszonyok tisztázása után használható fel fajlagos felület meghatározására. A fajlagos felület az anyag térfogat- vagy súlyegységében levő felületek összege. A fajlagos felület igen fontos jellemzője a montmorillonitoknak, mind tudományos, mind gyakorlati szempontból.

Különböző adszorptívumok felhasználásával számos szerző foglalkozott a montmorillonitok fajlagos felületének meghatározásával [1–4, 7, 8, 10, 11, 13]. A különböző módszerekkel meghatározott fajlagos felületek nagysága azonban igen különböző. A fajlagos felület számszerű meghatározása ugyanis nagy mértékben függ attól, hogy az adszorptívum az első-, második- és harmadrendű felületek összegét méri, vagy csak azokat a felületeket, amelyeknek nagysága nagyobb, mint az adszorptívum molekulájának mérete. Ha az adszorptívum molekulája nagyobb, akkor csak azoknak a felületeknek a nagysága határozható meg, amelyekhez az adszorptívum molekulái hozzáférnek. Mivel vizsgálataim célja a montmorillonit fajlagos felületének meghatározása volt, először a festék-adszorpció viszonyait tanulmányoztuk.

Vizsgálatainkhoz nagytérfényi bentonitból előállított H-montmorillonitot használtunk. A nyers bentonitot megfelelő mennyiségű szódával bepárolva, az előállított Na-ásványból tisztítás után a montmorillonitban legdúsabb frakciót pH 2-n sósavval alakítottuk át H-montmorillonittá. A koagulált anyagot szupercentrifugában ismételt centrifugálással, majd dialízissel tisztítottuk meg a savfeleslegtől.

A törzssuszpenzió pH -ja 5,6 volt. Szárazanyag tartalma 2 %. Báziscsere kapacitása H i s s i n k módszere szerint mérve NaCl-al 69,7 és CaCl₂-al mérve 71,2 mekv/100 g. Az egyes meghatározásokhoz ebből a szuszpenzióból mértük be az adszorbenst pipettával.

Adszorptívumként metilénkék és malachitzöld vizes oldatát használtam. A festék-töménységet D u b o s c q rendszerű koloriméterben határoztam meg. Az adszorpciós idő alatt a reakciós elegyeket 25 °C-on termosztátban tartottam és egyenletesen ráztam. 24 óra múlva a szuszpendált H-montmorillonitot 6000/perc fordulatszámú centrifugában

30 percig centrifugáltam és az egyensúlyi koncentrációt a folyadék tisztájában határoztam meg.

Mínthogy az adszorbens mennyiségének megválasztása igen fontos, először az adszorbeált mennyiségnek az adszorbens mennyiségétől való függését határoztam meg metilénkékkel. Megfigyeltem, hogy a friss és öregedett metilénkék oldatokba felvett adszorpciós izotermák nem azonosak. Öregedett festékoldatokból azonos körülmények között kevesebb adszorbeálódik.

A friss és öregedett metilénkék oldat adszorpciójában tapasztalt különbség úgy magyarázható, hogy állás közben a metilénkék állapotában diszperzitásfok növekedéssel járó változás következik be. Ez a változás az oldatok vezetőképességének változásában is megnyilvánul. Ha a friss oldatokban levő nagyobb asszociátumok öregedés közben szétesnek, az oldatok vezetőképességének növekednie kell. Méréseim ezt a feltevést igazolták, mert a friss oldatok vezetőképességi görbéje az öregedett oldatok azonos módon felvett görbéje alatt fut. A friss oldat a benne levő nagyobb asszociátumok miatt kolloid oldatnak tekinthető. Ez a megfigyelés összhangban van N i s t l e r [12] vizsgálataival, aki megállapította, hogy a metilénkék diszperzitásfoka öregedéssel növekszik.

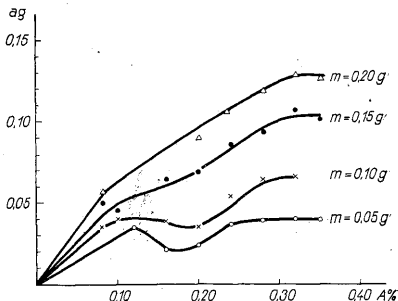
A továbbiakban egyébként teljesen azonos körülmények között vettem fel adszorpciós izotermákat olyan adszorbens mennyiségekkel, melyekkel az előbbi mérések folyamán a legkedvezőbb viszonyokat tapasztaltam. Az izotermák az adszorbeált mennyiséget a kezdeti koncentráció függvényében tüntettem fel az 1. ábrán.

A görbék az origóból indulnak ki, kezdeti szakaszunk lineáris és telítési ágban végződnek. Közepes metilénkék koncentrációban a görbék egy része minimumon halad át. Ez a minimum nagyobb mennyiségű adszorbenssel felvett adszorpciós izotermákon eltűnik.

A görbék anomális lefutását azzal magyarázom, hogy — mint már említettem — a friss metilénkék oldat valószínűleg kolloid részecskéket tartalmaz, és ebben a töménységközben a két kolloid oldat kölcsönhatására, kölcsönös koagulálás történik és nagyobb metilénkék töménységben a koagulált adszorbens ismét peptizálódik. Ezt a folyamatot az ionszere folytán az oldatba jutott H-ionok is elősegítik. Ez a kölcsönhatás főleg azokban a reakciós elegyekben érvényesül, ahol az adszorbens mennyisége kicsi. Ha az adszorbens mennyisége elég nagy, akkor az adszorpciós folyamat válik uralkodóvá és ez a kölcsönhatás háttérbe szorul. Ezért a nagyobb adszorbens mennyiségekkel felvett izotermák szabályos lefutásúak.

Ha az abszcisszára a kezdeti koncentráció helyett az egyensúlyi koncentrációt vesszük fel, akkor a görbék nem az origóból indulnak ki, hanem van olyan adszorbeált mennyiség, amelyhez tartozó egyensúlyi koncentráció nulla. Tehát az adszorbens a festék teljes mennyiségét adszorbeálta az oldatból.

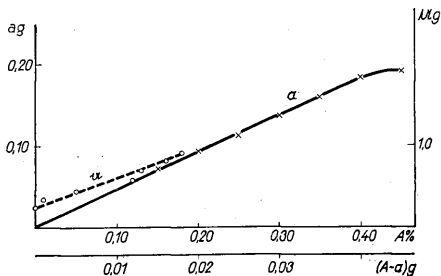
Ha adszorptívumként malachitöldet használunk, a friss és öregedett oldatokkal felvett görbék azonosak. Malachitöldből a fajlagos adszorbeált mennyiség jóval nagyobb mint a metilénkékkel mért értékek.



1. ábra. Friss metilénkék oldatok adszorpciója H-montmorilloniton — Pég. 1. Adsorption of fresh methylene blue solutions by H-montmorillonites

A felvett izotermák csaknem lineárisak és a mért töménységközben nem érik el a telítettségi értéket. Ha az egyensúlyi koncentráció függvényében tüntetjük fel az adszorbeált mennyiséget, itt is találunk olyan értékeket, amelyekhez nulla egyensúlyi koncentráció tartozik.

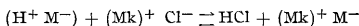
Mivel az eddig vizsgált adszorpciós folyamatokban anomáliákat tapasztaltam, megvizsgáltam az adszorpció reverzibilitását. Megállapítottam, hogy addig a festék határkoncentrációig, ahol az egyensúlyi töménység még nulla, a festékekkel megfestett H-



2. ábra. Malachitzöld adszorpciója H-montmorilloniton
Fig. 2. Adsorption of malachite green by H-montmorillonite

montmorillonitból a festék hideg vagy meleg vízzel, alkohollal, éterrel, savval vagy lúggal nem távolítható el. Ez a megállapítás mindkét festékre érvényes. Hasonló megfigyeléseket tett B o s a z z a i s [5,6], aki megállapította, hogy a festékek irreverzibilisen kötődnek az agyagásvány felületén és sav vagy lúg hatására legfeljebb a színárnyalat változik meg.

Tudjuk, hogy a metilénkék és a malachitzöld mint festék-kation van jelen a vizes oldatban. Ha a metilénkék H-montmorillonittal érintkezik, a következő reakcióegyenlet írható fel a folyamatra:



A csere folytán az oldatba jutott H-ionok az oldat p_H -ját a savas tartomány felé tolják el. Ennek a reakciónak a követésére a következő kísérletet végeztem el:

0,20 g H-montmorillonit-hoz, mint adszorbenshez növekvő mennyiségben adtam festékkoldatot, úgy, hogy az egyensúlyi koncentráció minden esetben nulla volt. 24 óra múlva az oldatokat leszűrtem és megmértem a szüredékek p_H -ját.

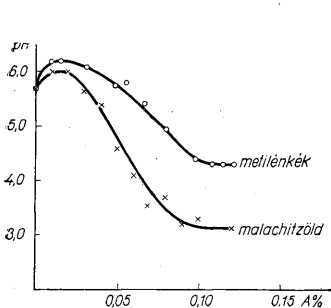
A 3. ábrán láthatjuk, hogy a festékmennyiség növekedésével a p_H kezdeti kis emelkedő szakasz után csökken, majd egy bizonyos festék töménységnél állandó lesz. Addig a pontig tehát, ahol az egyensúlyi töménység még nulla, a festék ioncsere adszorpcióval és irreverzibilisen kötődik meg a montmorillonit felületén. Ha ebből a festék mennyiségéből kiszámítjuk a báziscsere kapacitást metilénkékre 77,0 mekv/100 g-t, malachit-zöldre 69,2 mekv/100 g-t kapunk.

A p_H -görbe vízszintes ágából számított S-érték tehát nagyon jól megegyezik a törzsszuspenzióinak H i s s i n k szerint meghatározott S-értékével.

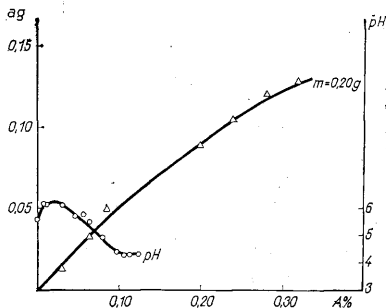
Ha a p_H görbe alakulását az adszorpciós izotermának azzal a szakaszával hasonlítjuk össze, ahol az ioncsere lejátszódik, megállapíthatjuk, hogy ahol a p_H görbe a báziscserekapacitásnak megfelelő értéket eléri, az adszorpciós izotermá emelkedő ága addig

linearis. A görbe ezen a ponton kezd elhajlani a telítési ág felé. Tehát az adszorpciós folyamatot valójában két szakaszra lehet bontani: az ionszere-adszorpció és a fizikai adszorpció szakaszára.

Tudjuk, hogy az agyagásványok és így a montmorillonit is igen hőérzékenyek. Ha peptizált állapotból dehidratált állapotba kerülnek akár hőhatásra, akár anélkül, felületi sajátságai nagymértékben megváltoznak. Ennek a változásnak természetesen az adszorpciós sajátságok megváltozásában is kifejezésre kell jutniuk. Ezért a H-montmo-



3. ábra. Az ionszere követése pH -méréssel
Fig. 3. Tracing of the ionic change by measuring the pH

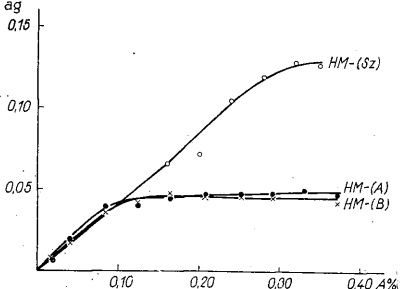


4. ábra. A pH -görbe, és az adszorpciós izoterma összehasonlítása - Fig. 4. Comparison of the pH curve with the adsorption isotherm

rillonit-szuszpenzióból kétféle úton állítottam elő száraz készítményt: a szuszpenzió egy részét vízfürdön bepároltam, másik részét alkohollal, majd éterrel dehidratáltam és szobahőmérsékleten szárítottam. A készítményekből őrlés és szitálás után (DIN 100-as szitán) mértem be az adszorbens mennyiségét (0,20 g-ot). A készítmények adszorpciós képességét a H-montmorillonit szuszpenziójával hasonlítottam össze.

Az 5. ábrán láthatjuk, hogy metilénkékkel a beszárított készítmények kevesebbet vesznek fel, az adszorpciós izoterma laposabban fut, mintha az adszorbens szuszpenzió állapotú H-montmorillonit. Mivel beszárításkor vagy dehidratálással a montmorillonit felületei változnak meg, ezzel az adszorpciós kapacitás is csökken. Malachitölddel szemben a beszárított készítmények a ag metilénkékhez hasonlóan viselkednek.

Mivel az adszorpciós képesség már a montmorillonit beszárításakor is nagymértékben megváltozik, megvizsgáltam azt is, hogy a szárítás, illetőleg a hevítés hőmérséklete 160–600 C°-ig miképpen befolyásolja a H-montmorillo-



5. ábra. Az adszorpciós kapacitás változása beszárítással. (Adszorptívum metilénkék.) - Fig. 5. Variation of the adsorptive capacity during desiccation. (Methylene blue adsorbent.)

nit adszorpciós kapacitását. Ezért különböző hőmérsékleteken szárítottam meg az adszorbenst és 0,20 g mennyiséget mértem be. A felvett adszorpciós izotermák telítési ágából határoztam meg a telített adszorpciós rétegek megfelelő adszorbeált mennyiséget, a_{∞} -t, és ezt mint a szárítás hőmérsékletének függvényét ábrázoltam a 6. ábrán.

A fajlagos adszorbeált mennyiség a szárítás, ill. hevítés hőmérsékletének növekedésével csökken, éspedig 400 C°-ig rohamosan, majd 600 C°-ig lassabban. A hőmérséklet hatására ugyanis a montmorillonit szemcsék egyre inkább aggregálódnak, ami az adszorpciós kapacitás csökkenésével jár.

Láthatjuk tehát, hogy a bázisos anilinfestékek H-montmorilloniton való adszorpciójának vizsgálatánál nagyon fontos az adszorbens mennyiségének és az adszortívum töménységének helyes megválasztása, mert kis adszorbens mennyiségekkel felvett adszorpciós izotermák anomális lefutásúak. Az adszorpciós kapacitás nagysága nagymértékben függ a montmorillonit állapotától, a dehidratáltság és aggregáltság fokától és így a szárítás hőmérsékletétől.

Ha ezeket a körülményeket figyelembe vesszük, a festékmolekulák felhasználható fajlagos felület meghatározására, ha a festékmolekulák a telített adszorpciós rétegben tömören és monomolekulárisan helyezkednek el.

A fajlagos felület kiszámításához ismernünk kell a maximálisan adszorbeált mennyiséget, a_{∞} -t, amely a L a n g m u i r izoterma telítési ágából kiszámítható. Ha ismerjük az egy molekula által elfoglalt felületet, amely

$$\omega = 3,43 \cdot r_M^2$$

ahol r_M a molekula sugara, (metilénkékre $r_M = 0,5 \text{ m}\mu$) és az a_{∞} értékét mólokban számoljuk, akkor a fajlagos felület

$$\Omega = a \cdot N \cdot \omega \text{ m}^2/\text{g}$$

(N az *A v o g a d r o* féle szám)

Ha a különböző adszorbens mennyiségekkel felvett izotermák telítési ágából az a_{∞} értékét meghatározzuk, és ebből kiszámítjuk a fajlagos felület nagyságát, ezek a számértékek a kísérleti hibán belül megegyeznek. Az összes fajlagos felület a szuszpenzió állapotú H-montmorillonitban:

$$\Omega_{\delta} = 960 \text{ m}^2/\text{g}$$

Ha az izotermának az ionszere adszorpcióra eső szakaszából azt a festékmennyiséget vesszük figyelembe, ahol az adszorbens a festék egész mennyiségét adszorbeálja az oldatból és a festék ionszere adszorpcióval kötődik, feltételezve, hogy ezen a ponton a festék az ionszerében résztvevő felületeket monomolekuláris rétegben és teljesen elfedi, az erre eső felület nagysága:

$$\Omega_i = 576 \text{ m}^2/\text{g}$$

A két fajlagos felület különbsége a fizikai adszorpcióban résztvevő felületek nagyságát adja:

$$\Omega_f = 384 \text{ m}^2/\text{g}$$

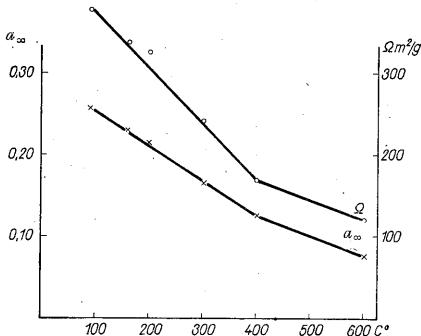
Kiszámítottam a szárított, dehidratált minták fajlagos felületét is. Azt találtam, hogy az alkohollal, éterrel dehidratált (HM-A) és szobahőmérsékleten szárított, valamint a bepárlással szárított (HM-B) H-montmorillonit fajlagos felülete csaknem egyenlő nagyságú és lényegesen kisebb, mint a szuszpenzióállapotú H-montmorillonit.

$$\Omega_{(HM-A)} = 374 \text{ m}^2/\text{g} \quad \Omega_{(HM-B)} = 379 \text{ m}^2/\text{g}$$

A szárítás, illetve a hevítés is megváltoztatja a fajlagos felületet. A magasabb hőmérséklet hatására a montmorillonit nemcsak vizet veszít, hanem az aggregálódás egyre nagyobb

mértékű lesz, ami természetesen a fajlagos felület csökkenését idézi elő. A 6. ábrán láthatjuk a fajlagos felület csökkenését a szárítás hőmérsékletének függvényében. A csökkenés 400 C°-ig nagyobb mértékű, míg a magasabb hőmérsékleten szárított mintáké valamivel kisebb.

Fenti számításokból jól láthatjuk, hogy mindazok a hatások, amelyek a fajlagos felületet csökkentik és a montmorillonit állapotát befolyásolják vagy megváltoztatják festékszorpcióval jól követhetők.



6. ábra. A szárítás és hevítés hatása a_{∞} -re és Ω -ra
Fig. 6. Effect of the desiccation and the heating on a_{∞} and Ω .

IRODALOM — REFERENCES

1. Andreasen, A. H. M. — Nielsen, B.: Ber. Deutsch. Keram. Ges. 29, 377, 1952. —
2. Andreasen, A. H. M.: Koll. Z. 129, 51, 1952. — 3. Barrer, R. M. — Mackenzie, N. — Macleod, D.: J. Chem. Soc. London, 1952, 1736. — 4. Bering, B. P. és mtsai: Kolloidnij Zsurnal 14, 399, 1952. — 5. Bosazza, V. L.: Nature. London, 146, 334, 1940. — 6. Bosazza, V. L.: Amer. Mineralogist 26, 396, 1941. — 7. Clyde Orr jr. — Bankston, P. T.: J. Amer. Ceram. Soc. 35, 58, 1952. — 8. Emödi, B. S.: Clay Min. Bull. 1, 76, 1949. — 9. Ezdakov, V. I.: Soobshcheniya Nauch. Rabot. Vsesoyuz. Khim. Obshchestva im. Mendeleeva 1953, 1. (C. A. 59, 646, 1956.) — 10. Juhász Z. — Kakásy Gyné: Építőanyag 10, 402, 1958. — 11. Karagounis, G.: Helv. Chim. Acta 36, 1681, 1953. — 12. Nistler, A.: Koll. Beihefte 31, 1, 1930. — 13. Wedenejewa, N. J. — Ratejew, M. A.: Dokl. Akad. Nauk CCP. 100, 559, 1955.

Adsorption of Methylene Blue and Malachite green on hydrous montmorillonite

S. RAPP-SIK

The basic aniline colours are adsorbed in part irreversibly by H-montmorillonite. The process of adsorption can be divided in two phases: adsorption by ionic change and physical adsorption. The phase of the adsorption characterized by ionic change can be traced by measuring the p_H . The horizontal and the rectilinear section of the p_H curve permits to calculate the base change capacity, i.e. the S value which corresponds well with the S values determined by other methods. The evaporation, dehydration and desiccation at higher temperatures cause the adsorptive capacity of the H-montmorillonite to change since these effects promote aggregation of the clay minerals. On the basis of the adsorption isotherm and the quantity of the adsorbed dye, one can determine the specific surface area of the H-montmorillonite which is largest in suspension, that of the desiccated and heated products being more reduced.

BENTONITOK ELEKTROKÉMIAI TULAJDONSÁGAIRÓL ÉS DEZAGGREGÁLÁSÁRÓL

Dr. SZÁNTÓ FERENC

József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Laboratóriuma, Szeged.

Összefoglalás: Vizsgáltam szórással előállított Na-bentonitok frakcióinak sav-egyenértékét potenciometrikus titrálással, valamint ugyanezen bentonitok ülepedési sajátosságait és frakcióinak egyéb tulajdonságait. Megállapítottam, hogy a potenciometrikus görbe a mesterséges Na-montmorillonit esetében is két jellemző töréspontot mutat. Ülepedési sajátságok szempontjából a megfelelő hígításban diffúzan ülepedő szuszpenziók jellemző frakciókra bonthatók, amelyeknek vizsgálata jellemzőbb képet ad a bentonitok ásványi összetételéről, mint az eredeti Ca-bentonitok vizsgálata.

A montmorillonit természetéből következik, hogy a felületi töltésviszonyok és a részecskék közötti erőhatások igen fontos szerepet játszanak a részecskék dezaggregációja, ill. peptizációja szempontjából. Így a peptizációban és a szol-stabilitásban bekövetkező változásokat az ioncsere folyamán bekövetkező elektrokémiai változásokkal összefüggésben kell vizsgálnunk.

Az elektrokémiai változások jellemzésére már régóta alkalmazzák a konduktometrikus és potenciometrikus titrálás módszerét. Alkáli- vagy alkáliföldfém-hidroxidokkal végzett titráláskor (1–2) a hidrogénmontmorillonit a gyenge kétbázisú savakra jellemző, két törésponttal rendelkező görbét ad. A görbe második töréspontja az alkáli ionokkal történő „telítés”-nek, azaz valamennyi cserélhető hidrogénion alkáli ionnal való helyettesítésének felel meg („ekvivalenciapont”, az agyagásvány „hűgegyenértéke”).

Az átalakulás folyamán a hidrogénmontmorillonit hidrogénionjai növekvő mértékben alkáli ionokra cserélődnek ki, a felületi töltés növekszik, és a részecskék közötti adhéziós erők csökkennek. Az adhéziós erők csökkenésével kapcsolatban nagymérvű dezaggregáció következik be, amely a rendszer állandóságának hasonló növekedésével jár.

A H-montmorillonit elektrometrikus titrálásához szükséges az eredeti agyagásványnak hidrogénásvánnyá történő átalakítása. Ez általában híg sósavas kezeléssel vagy elektrodialízissel történik. Több irodalmi adat [6, 7] ismeretes azonban arra vonatkozóan, hogy mind a savas kezelés, mind pedig az elektrodialízis bontja a kristályrácsot. Ezért olyan eljárást kerestem, melynél elkerülhetők a hidrogénásvánnyá történő átalakításból adódó problémák és bizonytalanságok, és mégis egyszerű lehetőséget ad az ioncsere-kapacitás meghatározására, mégpedig a szuszpenzió eredeti állapotának megfelelő diszperzitás megtartása mellett. Erre alkalmasnak mutatkozott a nátriumagyagásványok potenciometrikus titrálása.

Kísérleti módszerek

A nátriumagyagásványokat magyarországi lelőhelyekről származó kalciumbentonitokból állítottam elő, a B u z á g h — S z e p e s i módszerből [10] kiindulva. A nátriumkarbonátos kezeléssel átalakított anyagokat 2 %-os vizes szuszpenzióból frakcionáltam. (A módszer leírását lsd. [8, 9].) A potenciometrikus titrálásokat 0,5–0,8 %-os szuszpenzióban 0,01 N sósavval végeztem.

II. Kísérleti eredmények

1. A potenciometrikus titrálási görbék két töréspontot mutatnak. Az első töréspont a szabad lúg és nátriumkarbonát semlegesítésének, a második pedig az agyagásvány teljes ioncseréjének felel meg feltevésem szerint. A két töréspontnak megfelelő sav-milliekvivalensek különbsége adja tehát a kérdéses agyagásvány sav-egyenértékét, ill. ioncserélő-képességét. A különböző származású nátriumásványokra, valamint a frakciókra vonatkozó savegyenértékeket (ioncserekapacitásokat) mutatja az 1. táblázat.

I. táblázat

Különböző származású montmorillonitok összehasonlítása

	Savegyen- érték, mekv./100 g
Komlócska	93, 97, 97
Mád	115, 117
Istenmezeje	193
Végarzó	140, 144
Wyoming (természetes)	65

II. táblázat

Komlócskai bentonit frakcióinak összehasonlítása

Frakció elnevezése	Ioncsere- kapacitás	Savegyen- érték
	mekv./100 g	
„B” (nem montmo- rillonit) frakció	3	6
Montmorillonit „C”	25	29
Montmorillonit „D”	85	97

Ennek adatai szerint a módszer jól alkalmazható mind a különböző származású montmorillonitok megkülönböztetésére, mind pedig a bentonit különböző frakcióinak jellemzésére.

A fenti titrálásokat összehasonlítás kedvéért indikátor jelenlétében végeztem. Mint az I. ábrából látható, a töréspontok gyakorlatilag kielégítő pontossággal egybeesnek a fenoltalein, ill. a metilvörös indikátor átcspásával. Ez módot ad arra, hogy egyszerű titrálással közelítő értékeket kapjunk az ioncsere-kapacitásra vonatkozóan.

2. A továbbiakban a kalciumbentonitok nátriumkarbonát hatására bekövetkező dezaggregálásával és az így nyert mesterséges nátriumbentonitok szuszpenzióinak ülepedésével foglalkoztam. A nátriumkarbonát ismeretes stabilizátora az agyagszuszpenzióknak, mert az elektrokinetikai potenciált és a duzzadóképeséget bizonyos koncentrációhatárig növeli. Ha azonban a bentonitot nátriumkarbonát-oldattal 100° körüli hőmérsékleten tartjuk [10], sokkal mélyrehatóbb változás következik be. Ezt a különbséget mutatják a nátriumkarbonáttal hidegen stabilizált és a nátriumkarbonáttal hőkezelt bentonit-szuszpenziók ülepedési sebesség-görbéi, melyeket pipettás módszerrel határoztam meg. Látható, hogy a nátriumkarbonát hatására a kalciumbentonit-szuszpenziók ülepedési sebessége csökken, az anyag egy része peptizálódik, mélyreható változás azonban csak a hőkezelés hatására következik be. A nátriumkarbonáttal hőkezelt bentonit ülepedési sebesség-görbéje ugyanígy lineáris szakaszokra tagolódik, mint a hidrogénmontmorillonitból nátriumhidroxiddal készített nátriummontmorillonit [v. ö. 8, 9], jelölül annak, hogy a szódával hőkezelt bentonit szuszpenziójában jellemző primér frakciók válnak szét az ülepedés során.

A nátriumbentonit-szuszpenziók ülepedési jelleg szempontjából két csoportra oszthatók: viszonylag töményebb (2–3 %-os) szuszpenzióban diffúz, ill. éles határral ülepedő típusra. A diffúz eloszlás a részecskék egymástól független, egyedi ülepedésére mutat, míg az éles határral ülepedő szuszpenziók igen laza kártyaváz-szerkezetet képeznek. Az utóbbi szuszpenziók esetében csak a legdurvább rész ülepszik ki, a nagyobb diszperzításfokú, egy-két mikron méretű, vagy ennél kisebb komponensek egy hét alatt sem mutatnak számottevő mértékű ülepedést. Néhány hét után megfigyelhető a szuszpenzió felső rétegében az ülepedési határ kialakulása. Az ülepedési határ felett a folyadék teljesen tiszta, a folyamat tehát a laza kártyaváz-szerkezet igen lassú zsugorodásának tekinthető.

Hígítás hatására a kártyaváz-szerkezet felbomlik és az éles határral ülepedő szuszpenziók is diffúzan ülepedővé válnak. 1,5 %-os szuszpenzióknál pl. mádi bentonit esetében már diffúz sáv észlelhető az ülepedési határon, 1 %-os szuszpenzióban pedig az ülepedés gyakorlatilag teljesen diffúzzá válik.

A diffúz ülepedés során kialakult üledék mindegyik anyagnál jellegzetes rétegződést mutatott. Az első réteg (A frakció) 15–30 perc alatt ülepszik ki, és csaknem teljes egészében durva kísérő ásványokat (kvarc, földpát stb.) tartalmaz. A második réteg (B frakció) két-három nap alatt ülepszik, igen finom szemcséjű, de nem áttetsző üledéket képez. Ez a frakció tartalmazza általában a finom SiO_2 -t és az esetleges egyéb agyagásványokat (kaolinit, illit stb.). Az A és B frakcióról leszivott szuszpenzióból centrifugálással fehéres, zöldessárga színű, viszonylag durvább montmorillonit (C frakció) nyerhető.

Végül a centrifugálás után fennmaradó nagy diszperzitásfokú szol képezi a D frakciót. Ezt beépítve áttetsző, zöldessárga montmorillonitgél nyerünk.

Értékelés

Az eredeti nyers (kalcium-) és a szódás bepárlással átalakított (nátrium-) bentonitok ülepedése közötti nagy különbség a két anyag különböző elektrokémiai tulajdonságaira vezethető vissza. A két rendszer felületi töltése, valamint hidrofilitása különböző, ezért különböző mértékű az aggregáció a kétféle anyag részecskéi között.

A kalciumbentonitokban mind a montmorillonit, mind az egyéb agyagásvány-részecskék eleve erősen aggregálódott állapotban vannak.

A nátriumkarbonáttal történő bepárláskor az oldat behatol az aggregátumok belsejébe és a kalcium-nátrium ioncsere, ha nem is teljes mértékben, de legalább is kolloidkémiai szempontból döntően végbemegy. A keletkező nátriumbentonit vízben igen nagy állandóságú szuszpenziót képez; a nagy mérvű dezaggregáció következtében a különböző agyagásványok egymástól elválnak.

A szódás bepárlással előállított nátriumbentonit-szuszenziók — mint a kísérleti részben leírtam — jellegüktől és a körülményektől függően kétféleképpen ülepednek.

1. Azok a nátriumbentonitok, amelyek nagy mennyiségű, jól peptizálható montmorillonitot (istenmezejei krém, végardói), vagy igen nagy diszperzitásfokú más ásványt (pl. mádi) tartalmaznak, 2 %-os szuszpenzióban is kártyaváz-szerkezetet képeznek, laza összefüggő struktúrával, igen lassan ülepednek.

2. Azok az anyagok, amelyek nagyobb mennyiségű durva szennyezést (főként kvarcot) és mellette viszonylag kevésbé peptizálódó, kristályosodottabb montmorillonitot is tartalmaznak (komlósikai, amerikai „Voll Clay”), még nagyobb töménységű (3–4 %-os) szuszpenzióban is diffúzan ülepednek; belőlük a komponensek ilyen töménység mellett is elég jól elválaszthatók.

A frakciók vizsgálatából levonható következtetések

A frakciókra vonatkozó részletesebb vizsgálatok [1, 3, 8, 9] azt mutatták, hogy a szódával előállított nátriumbentonitokból frakcionáló üleptéssel és centrifugálással viszonylag jó elválaszthatók a különböző agyagásványok és kísérő anyagok. A nátriumbentonit alakban történő frakcionálásnak és a szokásos agyagásvány-vizsgálati módszereknek (kémiai elemzés, röntgen, DTA, DTG stb.) együttes alkalmazása feltétlenül pontosabb képet ad az anyagról, mint a teljes anyag vizsgálata, és gyakorlatilag is fontos tulajdonságok értelmezését segíti elő. Érdekes pl., hogy a nagyobb diszperzitásfokú, „tördelebb” és amorfabb jellegű montmorillonit mindig több vasat tartalmaz, mint a rosszul peptizálódó típus.

Jelentős a mádi bentonitban található nagy diszperzitásfokú, de viszonylag kis ioncseré-kapacitású (56–60 mek. v./100 g) montmorillonit-típus szerepe is. Kolloidkémiai viselkedés szempontjából az ilyen agyagásvány sok szempontból (így elsősorban reológiai viselkedés szempontjából) megközelíti a Na-montmorillonit viselkedését, ugyanakkor más szempontokból (így pl. duzzadás, peptizálhatóság és ioncserélőképesség szempontjából) jellegzetesen különbözik.

Az előzők értelmében agyagfeleségek tudományos és gyakorlati minősítésére alkalmasnak tartom a következő eljárást: A 900-as szita finomságúra őrölt természetes kalcium-agyagot optimális mennyiségű szódával [10] bepárolva nátrium-agyaggá alakítjuk.

Az így nyert bentonit-mintákhoz kb. 10–15-szörös mennyiségű deszt. vizet öntünk, és azokat egy éjszakán át duzzasztjuk. Az anyagból 1%-os szuszpenziót készítünk és 2 óra-hosszat rázatjuk. Az így nyert, homogén eloszlású szuszpenziókkal végezzük a frakcionáló ülepítéseket.

A szuszpenziót először kb. 60 óráig ülepítjük. A kiülepedett anyag súlyát hozzávetőlegesen megállapítjuk, és abból kb. 3%-os szuszpenziót készítünk. Ezt a szuszpenziót a durvább rész pontos összetételének megállapítására külön frakcionálásnak vetjük alá. A frakciókat a legcélravezetőbb egyéb (röntgen, kémiai, DTA, DTG stb.) módszerekkel vizsgáljuk.

Az ülepítés után fennmaradó részt centrifugálással legalább két részre bontjuk. Bizonyos esetekben célravezető lehet a szuszpenzióknak supercentrifugálással több frakcióra való bontása is. A frakciókat az előbbi vizsgálatoknak vetjük alá.

Az eljárás lehetővé teszi az agyagásványos összetételnek 1–2%-os pontossággal történő meghatározását* és az agyagfeleségben szereplő agyagásványok szerkezeti és kolloidfizikai tulajdonságainak az eddiginél megbízhatóbb elbírálását.

IRODALOM — LITERATUR

1. Marshall, C. E. — Krinbill, C. A.: J. phys. Chem., 46. 1077. 1942. — 2. Marshall, C. E.: J. phys. Chem., 43. 1155. 1939. — 3. Marshall, C. E. — Gupta, R. S.: J. Soc. Chem. Ind., 52. 433. T. 1933. — 4. Mukherjee, J. N. — Sen Gupta, N. C.: Nature, 145. 971. 1940. — 5. Mitra, R. P. — Mathur, H. B.: J. phys. Chem. 56. 633. 1952. — 6. Schofield, R. K.: J. Soil Science, 1. 1. 1949. — 7. Hauser, E. A. — Colombo, U.: II. National Conference on Clays and Clay Minerals, 439. 1955. — 8. Buzágh, A. — Szántó, F.: Ann. Univ. Sci. Budapestensis, Sectio Chimica, Tom. 3. 85. 1961. — 9. Szántó, F.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1960. — 10. Buzágh, A. — Szepesi, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 5. 287. 1955.

Über die elektrochemischen Eigenschaften und die Desaggregation der Bentonite

F. SZÁNTÓ

Verfasser hat das Säureäquivalent der Fraktionen der durch eine Behandlung mit Soda hergestellten Na-Bentonite durch potentiometrische Titration, sowie die Eigenartigkeiten der Ablagerung derselben Bentonite und andere Besonderheiten ihrer Fraktionen untersucht. Er hat festgestellt, dass die potentiometrische Kurve selbst im Falle des künstlich hergestellten Na-Montmorillonits zwei charakteristische Knickpunkte aufweist. Vom Gesichtspunkt der Absetzungseigenschaften aus lassen sich die in entsprechender Weise verdünnter Lösung sich diffus absetzenden Suspensionen in charakteristische Fraktionen teilen, deren Untersuchung ein mehr kennzeichnendes Bild über die mineralogische Zusammensetzung der Bentonite bietet, als die Untersuchung der ursprünglichen Ca-Bentonite.

* Dr. Juhász Z. és Mándy T. legújabb vizsgálatai szerint a módszer kaolin-típusú agyagfeleségek minősítésére is alkalmazható. Az optimális szóda-mennyiség ebben az esetben általában szárazanyagra számított 1%.

A FÖLDTANI TÁRSULAT AGYAGÁSVÁNYTANI SZAKCSOPORTJÁNAK DTA-ANKÉTJE

A Földtani Társulat Agyagásványcsoportja elhatározta, hogy mindazokról a vizsgálati módszerekről, amelyeket a hazai agyagásványkutatásoknál alkalmaznak, időről-időre ankétszerű megbeszélést tart. Ezzel azt a célt szolgáljuk, hogy a kutatási módszerek hazai állását felmérjük, tapasztalatainkat kicseréljük és a lehetőség szerint egységes eljárásokban állapodjunk meg.

Az első ilyen módszertani ankétot 1960 év április 25-én tartottuk a M. Áll. Földtani Intézet előadótermében. Az ankétnek külföldi vendége is volt G o r b u n o v professzor személyében. Az ankét tárgya a DTA vizsgálati módszer. Az ankétan elhangzott előadások és korreferátumok nagyrészt a következő oldalakon mutatjuk be.

A DTA vizsgálati módszer jelenlegi állása

FÖLDEVÁRINÉ dr. VOGL, M.

A hazánkban most megrendezett első DTA ankét egyúttal egybeesik a 10 éves évfordulójával annak, hogy ez a vizsgálati módszer a hazai ásványtani módszerek közé bevezetést nyert. Azóta a módszer jelentősen fejlődött. A sokezer elvégzett vizsgálat kapcsán sok tapasztalatot nyertünk, a különböző kutatóintézetek a módszert különböző problémakörökben alkalmazták és a DTA irodalom is az utóbbi években nagyon megdagadott. Kezdeném a legutóbb említett szemponttal és megemlítem, hogy a DTA vizsgálatok művelőinek dolgát igen megkönnyíti az, hogy az utóbbi években a világ-irodalomban összefoglaló DTA munkák is láttak napvilágot. Ezek közül hármat említek meg:

L e h m a n n: Die Differential Thermoanalyse 1954 [1]

M a c k e n z i e: The Differential Thermal Investigation of Clays 1957 [2]

S m o t h e r s - Y a o C h i a n g: Differential Thermal Analysis: theory and practice 1958 [3].

A hazai eredmények összefoglalását kb. 1957-ig a M. Áll. Földtani Intézet alkalmi kiadványainak egy füzetében 1958-ban adtuk közre [4].

Meg kell említenünk, hogy a termikus vizsgálatok hazai vonatkozásában E r d e y és P a u l i k derivatográf nevű berendezésüknek megszerkesztésével új irányt alakítottak ki [5]. A nevezett szerzők ezt a berendezést főleg analitikai csapadékok vizsgálatára használják, de igen sok esetben alkalmazzák ásványi összetétel meghatározására is [6].

A mai ankétunk célkitűzéseit a következőkben vázoló: az alapproblémák ismeretése után a hazánkban elterjedt készüléktípusokat ismertetjük, ezután kitérek a legutóbbi években elért hazai DTA eredményekre, és végül megkíséreljük, hogy a DTA módszert a saját adottságaink figyelembevételével legalább hazai vonatkozásban standardizáljuk.

A DTA-elemzés elve tudvalevően azon hőtartalomváltozások mérése, amelyek a vizsgálandó mintában egyenletes melegítés közben adott és a mintára jellemző hőmérsékleteknél fellépnek.

A hőtartalom változásnak az észlelésére készülnek az ún. DTA-görbék. A DTA-görbe regisztrálja a vizsgálandó minta és a vele együtt melegedő inert anyag hőmérsékletkülönbségét a kemencében, illetve a mintában mérhető mindenkori hőmérséklet függvényében.

A DTA-görbe mindaddig vízszintes egyenes marad, míg a mintában hőtartalomváltozással járó folyamat nem következik be. A bekövetkező változásokat a vízszintestől való elhajlások, csúcsok jelzik. A hőelnyeléssel járó csúcsok ellenkező irányú kitéréseket eredményeznek, mint a hőtermeléssel járó csúcsok.

A DTA-folyamatok elméleti tárgyalásával sok szerző foglalkozik, ezeket azok a szakértársak, akik a kérdés iránt közelebbről érdeklődnek, már nagyrészt ismerik. Most csak egyetlen szerző ilyen irányú újabb dolgozatairól szeretnék megemlíkezni) K i s s i n g e r n e k [7, 8] elméleti megfontolásairól, mert ezek összefüggnek a további tárgyalásaink kapcsán megvitatandó problémákkal.

Kissinger bevezetőben utal arra, hogy a DTA-csúcsok hőmérséklete néha jelentősen magasabb, mint az illető anyag bomláshőmérséklete. A kristálymódosulat változásoknál ez a jelenség nem áll fenn, ezek a változások függetlenül a kísérleti körülményektől, ugyanazon adott hőmérsékleten következnek be.

Kissinger dolgozatának érdemi részét Murray és White [9] közismert munkáinak alapján kezdi. Murray és White az agyagásványok bomlásának kinetikai jellemzését adják. A reakció sebességére vonatkozó exponenciális egyenletben két anyagi állandó van, az egyik az aktiválási energia, a másik az ún. frekvencia-faktor (gyakorisági tényező), mely mértéke annak a valószínűségnek, hogy egy E aktiválási energiával rendelkező molekula résztvesz-e a reakcióban. A reakció-sebességre vonatkozó egyenletek átalakításából adódott, hogy a folyamat csúcsmaximuma adott felfűtési sebesség mellett e két anyagi tényezőnek függvénye.

A mérések alapján pl. megállapítható az, hogy az aktiválási energia ugyanazon ásványfajtánál is mintáról mintára változik. Így nagy mértékben függ ez az érték attól, hogy milyen az ásványnak a kristályosodási foka. Pl. a jól kristályosodott kaolinit aktiválási energiája $E = 40$ kcal/mol, a kevésbé rendezett formájú fireclay ásványnál $E = 22$ kcal/mol.

Kissinger kísérleteket végzett a felfűtési sebesség és a csúcshőmérséklet összefüggésének megállapítására. A kaolinit esetében a következő eredményeket mérte:

20 C° pro perc felfűtésnél	csúcshőmérséklet	660 C°
10 „ pro „ „ „ „	„	625 „
3 „ pro „ „ „ „	„	588 „

Ezek az eredmények tulajdonképpen formális, reakciókinetikailag megfogalmazott alakjai azoknak a tényezőknek, melyek a DTA-csúcsok helyzetét és alakját befolyásolják, és melyeket a DTA-val foglalkozó szaktársak már régen ismernek.

A DTA-csúcsokat befolyásoló tényezőkre kell jelenleg a legnagyobb figyelmet szentelnünk, mert egyrészt ennek van számunkra a legnagyobb módszertani jelentősége, másrészt ezeknek a tényezőknek ismerete vezethet el bennünket a standardizáláshoz.

A csúcsok hőmérséklete az empirikus megállapítások szerint a következő tényezőktől függ:

1. Amint már az előbbieken is rámutattunk, függ a melegítés sebességétől, és pedig növekvő melegítési sebességgel a csúcsok a magasabb hőmérsékletek felé tolnak. Arra, hogy ezt a tényezőt mennyiben kell a vizsgálatainknál figyelembe venni, a gyorskészülék típus ismertetése után visszatérünk. Meg kell azonban ismételtten említenünk, hogy a melegítési sebesség szerinti csúcsceltolódás csak az időt igénylő folyamatoknál lép fel, de pl. a kristálymódosulat változás, így a kvarc inverzió minden felfűtési sebességnél ugyanazon hőfoknál mutatkozik.

2. A második módosító tényező a szemcseméret. Ettől a tényezőtől a csúcs helyzetén kívül a csúcs alakja is függ. Átlagosan kis szemcseméret esetén a csúcs alacsonyabb hőmérsékleteknél jelentkezik, mint átlagosan nagy szemcseméretknél. A porítási finomságnak szélsőséges esetében az is előfordulhat, hogy a porítással a rácsszerkezetet megrongáljuk és az ásványra jellemző csúcs részben vagy egészen eltűnik. A szemcseeloszlás a csúcsok alakjában mutatkozik meg. Homogén szemcseeloszlás mellett, vagy legalábbis egy uralkodóan kiugró szemcsetartomány esetén a nyert DTA-csúcs keskeny, jól definiált. Heterogén szemcseeloszlás mellett a csúcs széthúzódóvá válik, ellaposodik.

3. Függ a csúcs helyzete a jelenlévő ásvány mennyiségétől. Minél több a jelenlévő ásvány, annál magasabb hőmérsékleten jelentkezik a csúcs. Ez a tényező azonban lényegesen lecsökkenthető a régebbi vizsgálatainknál bevezetett és más helyen már ismertetett kapcsolásmegoldásokkal, melynek lényege az, hogy a mindenkor hőmérsékletet nem a mintatartó blokkban, vagy az inert anyagban, hanem magában a mintában mérjük.

4. Függ a csúcs helyzete a készülékmegoldástól is. Ha pl. a készülék típusa olyan, hogy a bomláskor keletkező bomlástermék a reakcióteréből nem tud eltávozni, akkor a keletkező termék parciális nyomásával a további bomlási késlelteti. Ugyancsak függ a csúcs helyzete és alakja a mintatartó anyagi minőségétől. Erre a tényezőre szintén a készülékek ismertetésénél mutatunk rá, részletesebben.

5. Függ a csúcs alakja magától az ásványtól is. Az irodalomból közismert példa a halloysit és kaolinit 600 C° körüli csúcsának eltérő alakja. A kaolinit csúcsa az irodalmi megállapítások szerint szimmetrikusabb (a felmenő és lemenő szár meredeksége egyformább), mint a halloysitnál. Kissinger ezt a jelenséget a reakció kinetikai folyamatok és az anyagi állandó különbözőségével magyarázza. Van der Merel szerint különböző lelőhelyű kaolinitek csúcsának szimmetriaviszonya is különböző.

6. Végül függhet a csúcs alakja és helyzete a jelenlevő járulékos szennyezésektől vagy más zavaró ásványtól. Erre az újabb vizsgálatainknál is találtunk jellemző példát.

A csúcs alakját és helyzetét befolyásoló tényezők után térjünk rá a csúcsterület nagyságának tényezőire. Nyilvánvaló, hogy a csúcsterület közvetlen összefüggésben van avval a hőmennyiség-változással, mely a mintában az illető hőmérséklettartományban bekövetkezik. Ebből arra gondolhatunk, hogy ismert ásványmennyiség esetén a DTA-csúcsok nagyságából közvetlenül lehet pl. bomláshőket számítani. A helyzet azonban nem ilyen egyszerű. Miután a mintatartó belsejében a hőtadás mindhárom módja (hővezetés, hőáramlás és hőszugárzás) a hőmérséklet függvényében változik, így a területből számított kalorikus érték is bizonyos mértékig függvénye a hőmérsékletnek. Erre a tényre kvantitatíve először *W i t t e l s* [10] mutatott rá. Bomláshőt DTA-csúcs-területekből tehát csak úgy lehet meghatározni, ha készülékünket hőmérséklettartományonként kalibráljuk. Ezt a módszert alkalmaztuk mi is, amikor ásványok integrális bomláshőjét mikrokaloriméterben mértük és a nyert adatokat DTA-eredményeinkkel összehasonlítottuk [11].

A csúcsterületekből másrészt a jelenlevő ásvány mennyiségére is lehet következtetni, ennek előfeltétele, hogy a csúcsterületet az illető ásvány ismert mennyiségeiből összeállított mérősorozattal kalibráljuk. Itt térünk tehát át a mennyiségi DTA vizsgálatok igen problematikus kérdésére. Alapelvként leszögezendő, hogy mennyiségi meghatározásra csak az ásvány szerkezetével szorosan összefüggő változások használhatók fel. Így pl. adszorpcióis víz eltávolásából eredő csúcs mennyiségi meghatározásra megnyugtatóan nem alkalmazható, mert az adszorpcióis csúcs felületi tulajdonságtól függ és ez a szerkezettel legfeljebb csak közvetett összefüggésben áll.

Szerkezeti változással összefüggő csúcsok pl. kaolinit esetében a 600 °C-os csúcs, mértéke lehet az ásvány mennyiségének. Mennyiségi meghatározásoknál azonban a felsorolt tényezőkre főként az azonos porítási finomságra és az egyenletes melegítésre fokozott gondot kell fordítani. Még így sem kerülhetők el az anyagban rejlő hibaforrások pl. a kristályosodás különböző foka, vagy a bomlást gátló vagy aktiváló szennyező anyagok. Példa volna erre a dolomit vizsgálatainknál észlelt jelenség, mely abban állt, hogy idegen ásványok, különösképpen alkálisók a dolomitbomlás első csúcsának hőmérsékletét jelentékenyen megváltoztatták, de a csúcsterületet is befolyásolták.

Leszögezhetjük tehát, hogyha van is mód a mennyiségi DTA meghatározásokra, ezeket a vizsgálatokat fokozott gonddal és igen nagy körültekintéssel kell elvégezni.

Külön meg kell emlékeznünk arról a nehézségről, mely akkor áll fenn, ha vizsgálandó ásványunk mellett olyan másik aktív ásvány van jelen, melynek csúcsa a meghatározandó csúcshoz igen közel van, vagy éppen fedésbe kerül a két csúcs. A közeli csúcsok felbomlásánál előnyös, ha kis beméréssel dolgozunk, mert ezzel a feloldó képesség megnő. Sokszor azonban még ez sem segít. Erre az esetre egy eljárást kíséreltünk meg bevezetni, amit röviden kompenzáló módszernek nevezünk. Ennek lényege azonban áll, hogy a zavaró ásvány hatását úgy kíséreljük meg kiküszöbölni, hogy az inert anyaghoz is adunk a zavaró ásványból lehetőleg annyit, amennyi a mintában előfordul. A két furatban fellépő ellentétes irányú termoeffektus egymást kompenzálja és így csak a vizsgálandó csúcsterület marad vissza.

A leglényegesebb DTA problémák felvetése után néhány szóban szeretnék beszámolni az utóbbi években intézetünkben elért DTA eredményekről, illetve a felvetett problémákról.

K o b l e n c z V e r a munkatársnőmmel hazai montmorillonitokon megvizsgáltuk a *M a c k e n z i e* által felvetett ún. „normális” és „anomális” montmorillonit kérdését. Normálisnak nevezi *M a c k e n z i e* azokat a montmorillonitokat, melyeknél az adszorpcióis víz eltávolása után a szerkezeti bomlásból származó első csúcs 700 °C-nál jelentkezik, anomálisnak pedig azokat, ahol ez az első csúcs már 500 °C fölött leggyakrabban 600 °C körül mutatkozik. *M a c k e n z i e* megállapítja, hogy ez az anomálisnak mondott típus talaj vizsgálatainál a lényegesen gyakoribb típus. Ezt a megállapítást mi is megerősíthetjük. Az ilyen DTA-görbéjű montmorillonitokat régebben beidellitnek, később még óvatosabban „montmorillonit csoportba” tartozó ásványoknak tartottuk. Vizsgálataink alapján azonban megerősödött bennünk az a hit, hogy ezek a gyakran előforduló „anomális montmorillonitok” tulajdonképpen nem tiszta ásványok, hanem illittel, vagy kaolinnal erősen szennyezett montmorillonitok. A kérdést a sok ellentmondó vélemény alapján még ma sem tarthatjuk teljesen lezártnak [12].

Egy másik vizsgálata, amely intézetünkben az elmúlt évben fejeződött be, az ankeritek termikus bomlására vonatkozik. Ezt a vizsgálat-sorozatot *K o b l e n c z V e r a* és *T o l n a y V e r a* munkatársnőink végezték. Az ankeritek DTA-görbéin három endoterm csúcs jelentkezik. 740, 890 és 960 °C-nál. *B e c k* [13] szerint az első csúcsnál

a vaskarbonát, a második csúcsonál a magnéziumkarbonát és a harmadik csúcsonál az egész szerkezet szétesik. Más szerzők e három csúcsot másképp értelmezik. Az intézetünkben végzett vizsgálatok [14] inkább K u l p, K e n t és K e r r [15] véleményét támasztják alá, mely szerint az első csúcsonál a magnéziumkarbonát, és a magnézium helyettesítésére beépült vaskarbonát bomlik, a második csúcsonál feltételezhetően Fe_2O_3 , $CaCO_3$ komplex vegyület képződik, a harmadik csúcsonál a kalciumhoz kötött CO_2 távozik el. Mesterséges keveréksorozatokkal és természetes ankerit-mintákkal K o b l e n c z és T o l n a y rendszeres megfigyeléseket végeztek. Érdekes eredményük többek között az, hogy szennyezések hatására az ankerit csúcsai is hasonló értelemben változnak, mint ahogyan azt évekkkel ezelőtt a dolomitoknál megfigyeltük.

Jelenleg befejezés előtt állnak N e m e s Lajosné és S z é k e l y Ágnes munkatársaink vizsgálatai. Ők az agyagásványok sósavval történő megtámadhatóságát vizsgálják. Ezeknek a vizsgálatoknak az volt az indítéka, hogy gyakran kerül DTA vizsgálatra mészkő vagy dolomitminta savban oldhatatlan maradéka. Felmerült a gyanú, hogy a karbonátok kioldására alkalmazott sósavas kezelés hatására nem sérül meg az agyagásványok szerkezete. Az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a három fő agyagásvány típus közül csak a montmorillonit esetében kell bizonyos savkoncentráción felül a szerkezet jelentékenyebb sérülésével számolnunk.

Az újabb eredmények ismertetése után visszatérünk eredeti célkitűzésünkhöz és megkíséreljük rögzíteni azokat a szempontokat, melyeknek megvitatása a standardizálás kérdését elősegítheti.

Az első szempont lehetne a készülékeknek hőmérséklet-kalibrálása, amely független lehet a készülék típusától. Erre a célra olyan standard keverék összeállítását javasoljuk, melyben több fix átváltozási pont megbízható hőfokjelzőként szerepel. Ennek a keveréknek alapanyaga kristályos kvarc lehetne és ehhez adhatnánk pl. KNO_3 -ot, ezüstszulfátot vagy nátriumlóbátot stb.

A másik standardizálási szempont az volna, hogy készülékeink érzékenységét úgy állítjuk be, hogy egy standard keverékkel azonos alapú és nagyságú DTA-csúcsokat nyerjünk. G o r b u n o v professzorral történt beszélgetésem alkalmával értesültem arról, hogy a Szovjetunióban is törekedtek a DTA-készülékek standardizálására. Ők kétféle felfűtési sebességet kívántak szabványosítani, mindegyikhez más bemérés és más görbehosszúságot rendeltek. Ezt a példát esetleg módosítva mi is átvehetnénk és két standardot is megállapíthatnánk a lassú és a gyors felfűtéshez. A beméréseket a kétféle felfűtés esetében különbözőképpen kellene megszabni, azonban a regisztrátum hosszúságát egységesen írhatnánk elő. Ugyancsak egységesen lehetne megszabni egy standard keverékkel nyert csúcsterületek nagyságát is, amit a készülékek galvanométer érzékenységének változtatásával el tudnánk érni.

Standardkeverékül olyan ásványkeveréket javasolunk, melynek a lehető legszert az alacsonyabb, közepe és magas hőmérséklettartományban is van jellemző csúcsa. Alkalmas lenne erre a célra pl. gipsz, kaolin és dolomit keveréke. Az agyagásvány szakcsoport tervbevette standard agyagminták létesítését, ezekhez járulékként egy ilyen standardkeveréket is készítenék, olyan mennyiségben, hogy az minden DTA-készülék gazdájának korlátlanul rendelkezésére állhasson. A standardkeverék elkészítésére és a standardizálás pontos előírására egy kisebb munkabizottságot kell létesíteni.

Standardizálni természetesen csak rutinvizsgálatokra szolgáló berendezéseket lehet. Speciális feladatok elvégzésére épített, vagy módosított készülékek a kutatómunkában mindig felmerülhetnek és ezek építése nem eshet a szabványosítás keretei közé. Gondolunk itt pl. a kis mennyiségű szennyezések vizsgálatára szolgáló nagy érzékenységu berendezésekre, vagy pl. az igen magas hőmérséklettartományokban működő DTA-készülékekre.

Reméljük, hogy egy jól átgondolt és megvitatott szabványosítás a hazai DTA-vizsgálatokat jelentősen elő fogja segíteni és esetleg végső fokon elvezethet egy nemzetközi szabványosítási törekvéshez is.

TRODATOM

1. I e h m a n n, H.: Die Differentialthermoanalyse. Beiheft der Tonindustriezeitung, 1. 1954. —
2. M a c k e n z i e, R. C.: The Differential Thermal Investigation of Clays, London 1957. (Mineralogical Society) —
3. S m o t h e r s, W. J. és Y a o C h i a n g, M. S.: Differential Thermal Analysis: theory and practice, New York 1958. (Chemical Publishing Co.) —
4. F ö l d v á r i n é - V o g l M.: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagutakban. Budapest 1958. Műszaki könyvkiadó. —
5. E r d e y L. — P a u l i k F.: Differencialthermogravimetria. M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Osztály közl. 7, 55—90, 1955. —
6. E r d e y L. — P a u l i k F.: M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. közl. 5, 477—488, 1955. —
7. K i s s i n g e r, H. E.: Journ. of Res. of Nat. Bur. Stand. 57, No. 4. 217—221, 1956. —
8. K i s s i n g e r, H. E.: Anal. Chem. 29, No. 11. p. 1702, 1957. —
9. M u r r a y,

P. — White, J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 54, 189—238, 1955. — 10. Wittels, M.: Am. Min. 36, 760—767, 1951. — 11. Földváriné-Vogl M. és Kliburszky, B.: Acta Geol. Tom. V. Fasc. 2, 187—195, 1958. — 12. Földváriné-Vogl M. és Koblenz V.: Földt. Kozl. 88, 4, 453—459, 1958. — 13. Beck, C. W.: Amer. Min. 35, 985—1013, 1950. — 14. Koblenz V. és Tolnay V.: Földtani Int. évi jelentés, 1958—59-ról. (Sajtó alatt) — 15. Kulip, J., L. Kent, P., Kerr, P. T.: Amer. Min. 36, 643—670, 1951.

A DTA készülékek műszaki megoldásai

KLIBURSZKY BÉLA

A kísérletező tudomány alig ismer még egy olyan sokrétűen kivitelezett mérési elvet, mint amelyen a DTA-készülék alapszik. Ez az egyszerű elv, amelyet ma a tudomány nagyon sok ágában alkalmaznak, számos variációt tesz lehetővé, melyet a kutatók a követelményeknek és a lehetőségeknek figyelembevételével valósítanak meg. A gyári készülékeket szintén úgy szerkesztik, hogy az előállító gyár a készülékbe már más készülékekhez előállított elemeket (pl. Speedomax) is beépít.

A DTA-készülék elvileg három részből áll:

1. kemence és hőfokszabályozás
2. mintatartó és hőlempár
3. leolvasó, ill. regisztráló berendezés.

E készülékelemeknek a világirodalomban található különböző megoldásait és kombinációit Smothers és Yao Chiang rendszerezik. Az általuk nyilvánított 282 készüléknél 131 esetben horizontális kemencét, 129 esetben vertikális kemencét alkalmaznak. Fűtősmódként az összes ismert lehetőségek (kantál, platina, molibdén, szilitrud) használatosak 1000—1700 C° felfűtésig. A szabályozás kézzel, vagy automatikusan történik. Felfűtési sebesség 0,5 C°—130 C°/perc, 147 esetben Pt-PtRh, 137 esetben Cr—Al termoelempár, a mintatartók 98 esetben nikkelből, 58 esetben tűzálló acélból, 45 esetben kerámiából és 35 esetben platinából állnak. A görbék észlelése 56 esetben vizuálisan, 56 esetben fotografikus regisztrálással, a többi készülékeknél pedig direkt íróval és egyéb módon történik. 27 készüléknél a mérés bármilyen gázkörnyezetben lehetséges, 15 készülék vákuumban dolgozik és 10 készüléknél CO₂ atmoszférát használnak. A hőmérséklet mérése 55 esetben az inert anyagban, 56 esetben a mintában történik.

Mint az adatokból látjuk, a kutatók által használt készülékek a készülékelem kombinációk legszélsőségesebb változatát mutatják és így nem véletlen, ha a velük nyert DTA-görbék is nagyon különböznek egymástól. Ez persze nem is csodálatos, ha meggondoljuk, hogy a DTA-készülék tulajdonképpen egy kaloriméter, mert hőtartalmat mér és ezt a mérést igen széles hőmérséklettartományban kell elvégeznie. Amíg elektromos méréseknél a szigetelők és a vezetők közötti vezetőképességi különbség 15 nagyságrend, addig a hővezetők és hőszigetelők hővezetőképessége között mindössze 2—3 nagyságrend különbség van. Ezért mérhetünk igen pontosan elektromos adatokat a periódusnál, azaz egyenáramnál, viszont a gyors mágneses tér változásoknál, így a hővezetéseknél is ez a pontosság egyre kisebb, mert sem jó hővezetők, sem jó hőszigetelők nincsenek, amelyek elkülöníteni tudná a mérendő és a mérést zavaró mennyiségeket. Ez magyarázza a DTA-készülékek elvi pontatlanságát.

Gyakorlatilag a hibák a készülék mindhárom részéből, a kemencéből, a mintatartó egységből és a leolvasó műszerekből adódnak össze. Vegyük sorra ezeket a hibákat és vizsgáljuk meg a hibák kiküszöbölésének lehetőségét.

Kemence megoldások: kétféle elrendezés használatos, a vízszintes és függőleges kemence. A vízszintes elrendezés azért kedvelt, mert a kemence hőmérséklet-eloszlása a konvekció hiánya miatt egyenletesebb. A függőleges elrendezésnél kürtőhatás miatt belső hőáramlás lép fel. Vízszintes kemence esetén a mintatartóknak zártnak kell lenniök, hogy a minta ki ne ömöljön, de a zárt mintatartóból a keletkezett bomlástermékek nehezen tudnak eltávozni és a további hőáramlást késleltetik. A vízszintes kemencemegoldásnál az egyoldalúan terhelte mintatartó-kerámiaelemek az egyoldalú terhelés miatt áthajlanak és így a törés lehetősége nagyobb. Ezen kívül a mintatartó eredeti helyzete a kemencében a felfűtés alatt nem biztosított. Ezek a szempontok indokolják azt, hogy az utóbbi időben inkább a függőleges kemencék terjednek el. A függőleges kemencéknél a fent említett hőáramlás elkerülhető, ha megakadályozzuk a külső hideg levegő beáramlását a kemencébe, valamint csökkentjük a kemence nem hasznos terét. Ezt úgy érjük el, hogy a mintatartó lehetőleg kitöltse a kemence fűtőterét.

Ez viszont megköveteli, hogy a kemence a mintatartóhoz viszonyítva mindig azonos helyzetbe kerüljön. Ez párhuzamos, egy szabadsági fokkal rendelkező mechanikai vezetéssel érhető el. A mintatartó helyzetének tetszés szerinti változathatóságát három szabadsági fokkal rendelkező szabályozási lehetőséggel kell megoldani, mert a kemence geometriai középtengelye nem esik egybe a hőtani középtengelyével. A kemence hőtani középtengelyének nevezzük azon koordináta pontok összességét, amelyek felfűtésnél a kemence belsejében a legkésőbbben érik el a hőmérsékletet. A mintatartókat tehát nem a geometriai középhez, hanem a hőtani középhez viszonyítva kell szimmetrikusan elhelyezni. Ez biztosítja azt, hogy a felfűtésnél a két mintatartó egyformán melegszik. A gyakorlatban ez úgy érhető el, hogy a kemence helyzetét a mintatartókhoz képest állíthatóan és utána rögzíthetően kell kivitelezni. Tehát a kemence beállítása a következőképpen történik:

1. az egyik termoelem gömbjét 5–6 mm-el feljebb állítjuk, mint a másikat, hogy a kemence 5–6 mm-re eső hőmérsékletkülönbségét mérje, ezután a mintatartókat inert anyaggal töltve az előzetesen 300–400 °C-ra felfűtött kemencét fokozatosan ráhúzzuk a mintatartókra, feljegyezve a differenciagalvanométer állását. Ott, ahol ez az érték a legkisebb, ott van a kemence függőleges hőtani tengelye mentén a legkisebb hőmérsékletesés és ebben a helyzetben kell rögzíteni a kemence függőleges beállítását. A tapasztalat szerint a maximális hőmérséklet a kemence felső 1/3-a körül van.

2. Ezután a mintatartókban levő termoelemek gömbjeit egyforma magasságba állítva és a mintatartókat inert anyaggal újra megtöltve megkeressük a kemence hőtani középtengelyét. A kemencét a mintatartókra húzzuk a fentiek szerint már kikeresett helyre, s a kemence áramát nagy áramerősséggel bekapcsoljuk, hogy rövid idő alatt kb. 400–500 °C-ot elérjünk. A differencia-galvanométer valamelyik irányban mozogni kezd jelezvén, hogy az egyik termoelem jobban melegszik, mint a másik. A kemence falát a jobban melegedő termoelemtől távolítva, esetleg a kemence tengelykörüli elforgatásával elérhetjük, hogy a kemence ismételt bekapcsolásánál ezek a kitérések tűrhetően lecsökkennek. Ebben a helyzetben a kemencét rögzítjük. Tapasztalatunk szerint az alapvonalnak a teljes felfűtési szakasz alatt a vízszintestől való kb. 4–5 mm-nyi eltérése már nem zavar.

Természetesen ez a szimmetrizálás csak kompromisszumként hajtható végre, mert a hőtadás módja a növekvő hőmérsékleteknél más és más. Ezek tekintetbevételével kell a fenti beállítást végrehajtani.

Kívánatos volna a kemencét programszabályozóval ellátni. Mint közismert, a csúcshőmérséklet helye és a csúcshőmérséklet nagysága függ a felfűtési sebességtől. A mechanikus, valamint elektronikus programszabályozó, amelyek időegységként meghatározott energiát közölnek a kemencével, nagyon bonyolultak és drágák. Ezért meg kell elégednünk azzal, hogy Ampère-mérővel kontrolláljuk azt, hogy egy szabályozó transzformátorból időről-időre milyen áramot adjunk a kemencére. A kemence egyenletes felmelegítése némi gyakorlat után ezzel a módszerrel is meglepő jól sikerült, mint ahogy a felvételek bizonyítják. Rutinvizsgálatoknál kívánatos, hogy a kemence hőkapacitása kicsi legyen és ennek következtében a felvétel után hamar lehűljön; a lehűlés hideg levegő ráfúvatással (Föhn) nagyon meggyorsítható. A gyors DTA-készüléknel a kemence hőmérséklete gyorsan emelhető és a kis hőkapacitás miatt hamar le is hűl. A kemence élettartama a gyorskészüléknel 3000–4000 felfűtésre tehető, amely egyrészt a kemence különleges konstrukciójának köszönhető, másrészt annak, hogy a fűtődrót az élettartama veszélyes magas hőmérsékleteknek csak néhány percre van kitéve, míg a lassú melegítésnél ez az idő 20–30 percet is kitez.

Platina-kemencék is igen elterjedtek, bár 30–40g Pt kell hozzájuk. A „Kantal A” fűtőtesthez képest hőmérsékletük maximálisan 200 °C-al emelhető. A szilitrudas kemencéknel a fűtőelemeket csak a mintatartó köré lehet elhelyezni, ahol az egyes szilitrudas egyéni elektromos tulajdonságai és ezek időbeli változásai megnehezítik az egyenletes felfűtést. A szilitszó már sokkal jobb, bár a csőinhomogenitása itt is zavar. Molibdén és más fűtőszalagok sem hazánkban, sem máshol a robbanás veszélye miatt nem nagyon kedveltek. Széndara-kemencékkel érhető el a legmagasabb hőmérséklet, de nehéz a folytonosan változó tulajdonságú kemencéket üzemeltetni.

A DTA-készülékeknek másik része a mintatartó és a hőelemek. Ez talán a készüléknek a legváltozatosabban kivitelezett része. Platinától a kerámiáig mindenféle anyag és a legváltozatosabb formák találhatók. Nyilvánvaló, hogy a célnak csak egyszerű szimmetrikus formák (gömb, kocka, henger) felelnek meg és csak igazán hőálló anyag. Bár kétségtelen, hogy a rossz hővezető kerámiablokkok nagyobb csúcsokat adnak, de egyéb hátrányai, így pl. az anyag beleégése, repedezés, inhomogenitás, alkáli agresszió lerontják azt az egyetlent előnyét, amelyet a galvanométer érzékeny-

ségének növelésével másképpen is elérhetünk. A gyakorlatban a henger formájú platina-hüvelyek váltak be legjobban mind az utánpótlás, mind a stabilitás szempontjából. A beégett anyag sósavas fózéssel rendszerint eltávolítható, amelyet bármely más anyagból készült mintatartónál nem tudunk megtenni. Ha közeli csúcsok elválasztásáról van szó, akkor természetesen lehetőleg kevés anyaggal és nagy érzékenységgel dolgozzunk. Ha kis csúcsok kimutatásáról van szó, akkor sok anyag és lassúbb felütés kívánatos.

A termoelem anyaga is igen sokféle. A különböző fémkombinációk pl. cromel-alumel azért jók, mert kb. ötször nagyobb feszültséget adnak, mint a Pt-PtRh hőelem. Ezzel szemben hátrányuk, hogy nagyon hamar tönkremennek. A velük nyert nagyobb érzékenység a korszerű galvanométerekkel pótolható. 200 mg kaolin esetében a 600 °C-os csúcsonál akaolin és az inert anyag között 20–30 °C hőmérsékletkülönbség lép fel. Ez Pt-PtRh termoelemnél kb. 0,2–0,3 mV-nek felel meg. A közönséges feszítettzáru tükrös galvanométerek 50–100 Ohm ellenállással és 10^{-8} Amp. érzékenységgel rendelkeznek, amely 10^{-6} V/cm érzékenységek felel meg. Tehát ezeknél a galvanométereknél 1 °C különbség Pt-PtRh hőelempár esetén 1 mm/m kitérést eredményez, vagyis a kaolin csúcskitérés kb. 20 cm-re adódik, ha a galvanométer a regisztrálótól 1 m távolságban van. Ez már a szükségesnél nagyobb érzékenység. Különlegesen kis belső ellenállású galvanométerekkel ennek az érzékenységnek 100-szorososa is elérhető, amelyre már azért sincs szükség, mert a készülék termikus instabilitása lehetetlenné teszi ennek az érzékenységnek a kihasználását. Sem több sorba kapcsolt elempár használata nem indokolt, sem más mint Pt-PtRh hőelem használatára nincs szükség kellő galvanométer-érzékenység mellett.

A csúcs-hőmérsékletet a különböző készülékmegoldásoknál vagy a mintában, vagy az inert anyagban mérik. Miután a mintában mért hőmérséklet az a differencia-galvanométer által mért hőmérséklet összege az inert anyag hőmérsékletét adja, így e két adat ismeretében a harmadik kiszámítható, ezért lényegében mindegy, hogy melyik megoldást választjuk.

Különféle hőelemkapcsolások ismeretesek, általában a legegyszerűbb a legjobb. Ilyenek pl. a Kurnakov-féle két regisztráló galvanométeres megoldás, vagy a Földvári-n-é-féle egy leolvasó és egy regisztráló műszeres megoldás. A kapcsolásoknak nincs különösebb jelentősége, legfeljebb az, hogy a Földvári-féle kapcsolás egy kicsit érzéketlenebb, viszont az alappont helyzete a változtatható ellenállás segítségével menetközben is eltolható.

A hőmérsékletmérő műszerrel szemben állított követelmény nagyon szigorú. Lehetőleg olyan műszert használjunk, amelynek nagy a belső ellenállása és így a vezeték ellenállása nem hamisítja meg a mérési eredményt. Miután ilyen műszerek készítése nagyon komoly műszaki feladat, szükséges, hogy a műszeren fel legyen tüntetve a jellemző belső ellenállása, ami kb. 200 Ohm legyen. Óvakodjunk minden olyan műszertől, amelyen a belső ellenállás nincs feltüntetve.

A mintában uralkodó hőmérsékletet magától érthetően kis tömegű hőelem követi a legjobban. A mechanikai szilárdság viszont nagyobb méreteket követel meg. A gyakorlatban e két követelmény egybevetésével 0,3 mm \varnothing drót vált be legjobban, tehát nem alkalmasak az iparban normaként alkalmazott 0,5–1 mm \varnothing hőelempárok. Homogén és lehetőleg friss elempárokat használjunk ugyanabból a drótpárból vágva. Az elemek végét összekelve és az elem szarait kétfuratú porceláncsőbe húzva autogén lángban könnyen egyforma gömböcskéket forraszthatunk. Ívfény nem célszerű, mert a Rh kipárolog a Pt-ből.

A DTA-készülékeknek harmadik része a DTA görbék és a hozzá rendelt hőmérséklet-észlelés, vagy regisztrálása. Az észlelés legegyszerűbb módja az értékek vizuális leolvasása. Ez lassú készülékeknek nagyon fázastó, továbbá utólag a görbéket meg kell rajzolni és a görbéknek finomabb csúcsai a nem folyamatos regisztrálás miatt figyelmen kívül maradnak. Gyors DTA-készüléknel a vizuális észlelés még kevésbé vihető keresztül. Egyszerű és aránylag megfelelő a fényérzékeny papírra való optikai regisztrálás. Ügynünk kell a fotopapír megfelelő sebességű elmozdítására. Ha túl gyors a papír elmozdulása, akkor a görbék széthúzódnak, ellaposodnak, ha túl lassú, akkor a csúcsok összezsúfolódnak. Célszerű ha 20–1000 C°-ig kb. 12 cm papírhosszúságot használunk. A 100 C°-kenti hőmérsékletet egy külön fényforrás felvillanásával vagy a galvanométer fényjelének rövid eltakarásával jelezhetjük. Nagy hátrány, hogy sötétben kell dolgozni, ami azonban az egész regisztráló berendezést zárt helyre helyezésével elkerülhető. A regisztrálás esetleg más helyiségben is történhet, mint ahol a készüléket kezelik.

Sokkal jobbak a tintával direkt író regisztráló berendezések, mint pl. a speedomax automata kompenzátor. Nagy hátrányuk, hogy renkívül drágák kb. 200 000 Ft-ba kerülnek. Más készülékekkel kapcsolatban vannak már ilyen regisztrálók az országban.

Ezekhez a regisztrálókhoz még rendszerint előerősítők is szükségesek, amelyek tovább drágítják és komplikálják a készüléket. Igen nagyszámú felvételnél természetesen a nagy költségek kifizetődnek, de használatuk nálunk még nem látszik indokoltnak.

Az előadásom keretében felvázolt hibák elkerülésével és a lehetőségeink szerint kiviteleztem ezelőtt négy évvel az első gyors DTA-készüléket Földvárin é irányelvei szerint. Azt hogy ezen elvek alapján megépített készülék a gyakorlatban is bevált, bizonyítja a készítése óta hibátlanul működő készülékkel felvett kb. 5000 felvétel.

A DTA és a röntgen-analízis szerepe az ásványok azonosításában

BIDIÓ GÁBOR

Az alábbiakban szeretném összefoglalni azokat a tapasztalatokat, amelyeket az ÉKME Ásvány és Földtani Tanszékén szereztünk munkatársaimmal, K a t o n a Józseffel és S z o l n o k i Józseffel.

A Tanszék kutatási profiljába a különböző mállási folyamatok tanulmányozása tartozik. Ezzel kapcsolatban szükséges a természetes és mesterséges mállás termékeinek tanulmányozása. Ezen vizsgálatok során több talajminta ásványtani vizsgálatát is elvégeztük a mállás termékek analízisén kívül. Az egyes mintákat párhuzamosan megvizsgáltuk DTA-val és a röntgen-analízis módszerével is, így a két módszer előnye és alkalmazhatósági területe elég jól kidomborodott.

A DTA készülékünk ún. „lassú” készülék, felfűtési sebessége 10°/perc. Az anyagot háromfutatú Ni-acél tömbben helyeztük el, Pt-hüvelyekben. Inert anyagnak Al_2O_3 -t használunk. A termoelem Pt-PtRh. A fűtés sebességét kézzel szabályoztuk és a leolvasás síncs automatizálva. Röntgen készülékünk Phönix csövekkel működő Micro 60. A felvételeket szűretlen Fe vagy Cu sugázzással készítjük. E két készülékkel kapott adatokat tudtam összevetni.

Elsősorban nézzük a DTA előnyös oldalait. A közismert előnyökön kívül (gyors, olcsó, egyszerű) szeretném kiemelni é r z é k é n y s é g é t. Igen egyszerű készülékünkkel is sikerült 1% kaolinit jelenlétét megállapítani, 99% kvarc mellett. 5% kaolinit 95% kvarc mellett már jól érzékelhető.

Az 1% kaolinit ugyanis már befolyásolja a kvarc 575°-os csúcsát. A reakció 550°-nál már megindul és nem lesz a kvarc-görbe olyan éles. Ha a kvarchoz 5% kaolinitet kevertünk, a bomlási reakció alacsonyabb hőmérsékleten — 540°-on — indult meg és észlelhető a kaolinit 950° feletti csúcsa is. Ennél a mintánál az első csúcs előtt a görbe még laposabb és nem megy át élesen a kvarc csúcsába. Az így kapott görbék hasonló a Földvárin é által „Bánk” jelzéssel közölt kvarc-kaolinit görbéhez, amiben azonban nyilván sokkal több kaolinit volt.

A többi agyagásvány észlelhetőségi határát is igyekszünk majd kidolgozni, sajnos azokból még megfelelő standardok nem álltak rendelkezésünkre.

Másik fontos előnye a DTA-nak a szerves anyagok kimutatása. Egyes talajmintákban a vizsgálat előtt nem távolítottuk el H_2O_2 -os kezeléssel a szerves anyagot és így ennek jelenlétét és minőségét is meg lehetett határozni Stefanovits vizsgálati alapján.

Az említett vizsgálatok közül egyiket sem lehet röntgennel elvégezni 95% kvarc és 5% kaolinit keverékéből készült röntgen felvételen a kaolinit egyetlen vonalát sem lehetett biztosan kimutatni. Ha 10% kaolinitot kevertünk a kvarchoz, akkor is éppen csak látható a 7,15 Å és a 2,331 Å kaolinit vonal, míg a 3,56 Å vonal hiányzik.

E jelentős előnyök mellett tapasztaltunk néhány esetet, amikor a röntgen bizonyult jobbnak.

A mesterséges mállasztás termékeit vizsgáltuk a DTA segítségével. Azt ellenőriztük, hogy nem keletkezett-e valamilyen hidroszilikát a mállás folyamán. Az anyagok vizsgálatánál rendkívül egyhangú görbét kaptunk. A kvarc 575°-os csúcsát kivéve, semmi más kitérést nem észleltünk. A mintában levő ortoklász földpát semmiféle csúccsal nem jelentkezik, annak ellenére, hogy röntgennel igen jól ki lehet mutatni. Az ortoklászknak ezt az inaktivitását mintegy tíz mintában tapasztaltuk.

Egyaránt nehezéget okoz a DTA-nál és a röntgennél az illit kimutatása. Az irodalomban szerepelnek Grim vizsgálati, amit saját tapasztalataink is igazolnak. Grim szerint a kaolinit és illit vagy montmorillonit és illit együttes jelenléte egy mintában igen nehéz teszi az illit felismerését. A három ásvány együttes keverékéből pedig úgyszólván lehetetlen. Ha kvarc és illit keverékét vizsgáljuk DTA-val, a két ásványt jól szét lehet választani. Sokkal nehezebb a helyzet a röntgennél. Még 10% illit sem mutatható ki kvarc vagy kvarc és kaolinit mellett.

Az illit kimutathatóságának további vizsgálatát tervbe vettük, mivel mintáinkban igen gyakran szerepel és szeretnénk legalább szemikvantitatív vizsgálati módszert kidolgozni úgy a DTA-ra, mint a röntgenre.

Külön ki kell emelnem a talajok vizsgálatánál a DTA és a röntgen igen fontos kapcsolatát. A talajban levő ásvány keverékek és a velük levő szerves anyag a DTA-görbékét nem egyszer „olvashatatlan” teszi. A szerves anyag elroncsolása és a minták kellő előkészítése után vagy akár a természetes állapotú mintákról is igen jól értékelhető röntgen-felvételekkel lehet a DTA-görbékét kiegészíteni.

Az eddigi tapasztalatainkból azt a következtetést tudtuk levonni, hogy vizsgálati területünkön nem nélkülözhetjük a DTA gyors és érzékeny görbéit, de ezeknek a görbéknek a megfejtéséhez igen gyakran szükség van a röntgen-felvételek segítségére.

*

Megjegyzések a reakcióhőmérséklet pontos meghatározásához

MÁNDY TAMÁS

A differenciás termikus analízisnél az egyes vegyületek, szerkezetek kimutatására azok ismert hőmérsékleten végbemenő, hőeffektussal járó reakcióit használjuk fel. Számos esetben azonban a probléma fordított: egy vegyület viselkedését, szerkezetének ismeretét magasabb hőmérsékleten végbemenő reakcióval kívánjuk kiegészíteni. E célra is a DTA a legelterjedtebb, legjobban hozzáférhető eljárás.

A reakcióhőmérséklet definíciója a reakció típusától függően más és más. A megfordítható reakciókat az egyensúlyi hőmérséklettel jellemezhetjük exakt módon. Fázisváltósnál — reverzibilis esetben — ezen a hőmérsékleten mindkét fázis egyidőben jelen lehet. Bomlási reakció hőmérsékletén azt a hőmérsékletet értjük, amelyen a bomlástermék (H_2O , CO_2) tenziója az 1 atmoszférát eléri. A feladat ezen hőmérsékleti értékek meghatározása.

A DTA-görbén a reakciókat a legkézenfekvőbb módon a megfelelő csúcsok hőmérsékletével szokásos megadni. Ismeretes azonban, hogy a csúcsok helye számos tényezőtől függ, s általában nem a valódi reakcióhőmérsékletet mutatja. A csúcserék után visszatérő ág a minta hőmérsékletének kiegyenlítődése, itt a hőmérsékletkülönbséget előidéző reakció megszűnt már. Vagyis a csúcs gyakorlatilag a reakció befejeződését jelenti. A reakció kezdete — a csúcsnak az alapvonaltól kezdődő elhajlása — csak bizonyos speciális esetekben állapítható meg pontosan.

A csúcs tehát minden esetben magasabb hőmérsékleten lesz, mint a valódi reakcióhőmérséklet. Az eltulodás mértéke függ a készülék egyedi alkatától, a kísérleti körülményektől — mindenekelőtt a felfűtési sebességtől és a hőmérséklet észleléstől stb. Ezek a tényezők a csúcsok helyét arányosan tolják el. De függ az eltulodás a reakció természetétől is, vagyis, hogy bomlási, oxidációs, szilárd fázisu kémiai reakcióról, fázisváltósról (ezen belül halmazállapotváltozásról, monotróp, vagy enantiotróp átalakulásról) van szó, s attól is, hogy milyen a reakció hőszínezete (exoterm vagy endoterm).

A bomlási reakció legtöbbször (az ásványvilágban előforduló mindig) endoterm. Anyagleadás és eltávolozás történik, ezért mindig időreakció, viszonylag lassúbb. Így a hőmérséklet eltulodása is ezeknél a legnagyobb. A reakció már a kezdeti hőmérsékleten, melyet a csúcs kezdeti elhajlása árul el, kellő idő alatt tökéletesen végbemenne. (Az időszükséglet az abszolút hőmérséklet csökkenésével exponenciálisan nő a reakciósebesség és a hőmérséklet közötti ismert összefüggés alapján.) A felfűtési sebesség növelése aránylag a legnagyobb mértékben az ilyen endoterm csúcsokat tolja el. A DTG (derivatív termogravimetria) ezeket a reakciókat sokkal alacsonyabb hőmérsékleten jelzi. Ez már közelebb van az igazsághoz, a csúcs itt ugyanis a maximális reakciósebességnél van. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni, hogy a reakció a jelzett hőmérséklet alatt is — kisebb sebességgel — végbemenne.

Ha a bomlási reakció exoterm (pl. ammóniumnitrát bomlása), a hőmérséklet sokkal pontosabban meghatározható. Ez az exoterm reakciókra általában áll. Itt ugyanis a felszabaduló reakcióhő siettető hatású, s a kemence hőtehetetlensége nem fékezi.

Ezért a csúcsok igen élesek, s az észlelés azért is pontos, mert a folyamat gyors lefolyása miatt a kitérés kezdete és a reakció végét jelző csúcs közti távolság kicsi. Különösen fokozható a pontosság, ha a hőmérsékletet az inert anyagban mérjük, mert a reakcióhő a minta hőmérsékletét a valódi reakcióhőmérséklet fölé emeli. Az exoterm bomlás sem szükségképpen pillanatzerű, ha ti. akadályozva van a termékgáz eltávolozása, de ez csak a csúcs visszatérő ágának elhúzódását okozza, a kitérés ilyenkor is éles, és ezt kell figyelembe venni.

A szilárd fázisú kémiai reakciók között meg kell különböztetni azokat, melyekben a reagáló komponensek tökéletes molekuláris elegyedésben vannak, a művi úton előállított keverékekben lejátszódó reakcióktól. Az első esettel olyankor találkozunk, mikor egy szétcsétt kristályrács alkotóelemei más körülmények között pl. magasabb hőmérsékleten új vegyületet képeznek. Ilyen a kaolin, klorit és szerpentin-ásványok 900° körüli reakciója. E folyamatoknál a DTA-diagramon jelentkező csúcs egyáltalán nem húzódik el, mert anyagvándorlás gyakorlatilag nincs, s a reakció pillanatszerű lefolyását semmi sem gátolja. Teljesen hasonló a helyzet a *exoterm monotróp átalakulás*nál. A reakcióhőmérsékletet e csúcs hőmérséklete nagymértékben megközelíti.

Mesterségesen azonban még kolloidmalomban való hosszas együttes őrléssel sem lehet olyan finom keverékeket előállítani, melyekben a komponensek szemcséi legalább 50–100 elemi cellát ne tartalmaznának. E keverékben a reakció a szemcsék érintkező felületén indul meg, s jelentős energia szükséges ahhoz, hogy (szilárd fázisú!) diffúzió útján a teljes anyagmennyiség a szemcsék felületére jusson. A reakció megindulásának hőmérséklete és a csúcs élessége és elhúzódása ezért erősen függ az őrlés és keverés tökéletességétől.

Hasonlóan jelentős az időszükséglete az anyagfelvétellel járó, pl. *oxidációs reakcióknak*. Ezek lefolyása függ a preparátum tömörségétől, szellőzésétől, fizikai állapotától, s általában nincsenek is jól definiált hőmérsékletrehozó körte.

Az endoterm reakciók közül az *enantiotróp átalakulási* s *halmazállapotváltó* s *reakciókkal* kell még foglalkoznunk. Kőzetanalíziseknél ezekre a kvarc 575°-on való $\beta \rightarrow \alpha$ átalakulása a legmindennapibb példa. Nagyszámú saját mérés — irodalommal egybehangzóan — azt mutatta, hogy a kvarccsúcs helye a többi komponensnél s a kísérleti körülményektől nagy mértékben független (Keith — Tuttle: 250 minta 5% -a $\pm 19^\circ$, a többi $\pm 2^\circ$ szórást mutatott), ez talán a legállandóbb fixpontja a DTA-görbéknek. Mindezt indokolja a reakció természete: anyagvándorlás nincs, hőszükséglet kicsi, ezért pillanatszerűen végbemegy és semmi sem késlelteti. Többen ajánlják hőmérsékletkalibrálásra belső standardként a kvarcot (pl. az inert anyagba a termoelem forraszgömbje köré helyeznek egy keveset, ekkor kis exoterm effektus szuperponálódik a görbére).

A kőszenek hőbomlási vizsgálataival kapcsolatos megjegyzések

Dr. WEITNER MARGIT

A nehézszevegyipari Kutató Intézet szén és koksstechnológiai osztályán a szenek hőbomlási folyamatának derivatográfus vizsgálatával foglalkozunk.

Szeretnénk megemlíteni néhány olyan előnyt, amelyet a derivatográfus módszer ismertető *Pulik Ferenc* kartárs szerénységéből nem hangsúlyozott ki eléggé.

A szenek hőbomlási folyamatának vizsgálata során az egyidejűleg végzett termogravimetriás, derivált termogravimetriás és differenciál termoanalitikus vizsgálat már eddig is nagyon érdekes eredményekre vezetett.

A barnaszének esetében a DTG- és a DTA-görbék alakja egészen hasonló. A fekete-szeneknél viszont a két görbe alakja eltérő. A víz távozását jelző maximum után a DTG-görbében egy olyan szakasz figyelhető meg, amelyben a szén súlya állandó, vagy csak nagyon kevéssé változik. Ugyanekkor a DTA-görbe endoterm hatást jelez. Ezáltal sikerült kimutatni a *van Krevelen*-féle szén hőbomlási elmélet depolimerizációs szakaszát.

A DTA-vizsgálatokat végzők munkáját sok esetben nagyon megkönnyítené és a kapott eredmények értékét elősegítené, ha a vizsgált anyag súlyváltozásairól is felvilágosítást kaphatnánk.

A szenek hőbomlási folyamatának vizsgálatában a derivatográfus módszer eddig még fel sem becsülhető előnyöket és lehetőségeket jelent. De sok más területen is mutatkoznak ezek az előnyök. A Pőtvárosi Gázművek kérésére nemrégiben száraztisztító masz-szák vizsgálatát végeztük el. Ezek működéséről és szerkezetéről eddig nem lehetett biztos adatokat kapni. A derivatográfus vizsgálat útján sikerült a szerkezetre biztos következtetéseket levonni.

Bizonyára még sok más területen is hasonló előnyökkel járna a derivatográfus módszer. Ezért kívánatos volna ennek a kiváló módszernek minél több munkaterületre való bevezetése.

Kaolinok égetése során végbemenő reakciók tanulmányozása DTA-val

Dr. JUHÁSZ ZOLTÁN

A DTA komplex elméleti kutatásoknál is felhasználható. Ennek illusztrálására megemlítem az alábbiakat:

A kaolinok hevítése közben 1000 °C-ig végbemenő reakciók DTA-val jól követhetők. Ismeretes, hogy 583 °C körüli maximummal a kaolinokra egy nagy endoterm zsák és 930 °C körül exoterm csúcs a jellemző, e két reakció alapján történik a kaolinok identifikálása is.

Az endoterm reakció a kaolinit kristályvizének eltávozásával magyarázzák, melynek igazolása az eltávozott víz kísérleti meghatározása útján elfogadottnak tekintethető. Az exoterm reakció értelmezése ma még egyértelműen nincs megoldva. Az endoterm reakcióval járó vizkilépéssel egyidejűleg a kaolinit rácsa összeroppan, s egy olyan anyag jön létre, melynek főbb tulajdonságai a következők:

1. Belső kristályos szerkezetét illetően amorf, röntgendiffrakciót nem mutat.
2. Kémiai ellenállóképessége a nyers kaolinitnél jóval kisebb, ami például magas savoldhatóságában jut kifejezésre.

3. Fizikai tulajdonságai közül elsősorban azt a tulajdonságát kell megemlíteni, hogy vízben nem ázik fel és nem duzzad, a próbatest vízben is alakartó.

A kaolin kristályvizének elvesztésekor keletkező anyag tehát a kiindulási anyagétól eltérő szerkezeti és fiziko-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, jogosult tehát — R i n n e után — metakaolin névvel jelölni.

A metakaolin, mint stabilis módosulat létezésének azonban számos jelenség ellentmond. Ezek között első helyen kell megemlíteni, hogy az SiO_2 — Al_2O_3 binér rendszerben helyét nem találjuk. Indokolatlan a magas oldékonyság is, ami a nagy belső szabadenergia-felesleggel járó amorf szerkezetnek a következménye. Egy ilyen szerkezet csak instabilis lehet.

Számos kísérlet történt már a metakaolin szerkezetének tisztázására, s ma általában elfogadott nézet, hogy a metakaolin amorf SiO_2 és Al_2O_3 igen bensőséges keverékből felépülő gél. Feltételezik, hogy a lehetséges kristályosodási folyamatokat a gélstruktúra akadályozza meg, ezért a metakaolin magasabb hőmérsékleten is instabilis tud maradni. Ezt a feltételezést a kaolin xerogélek belső morfológiájának mérésén alapuló saját megfigyeléseim is alátámasztják, melyekből kiderült, hogy belső szerkezeti zsugorodást előidéző folyamatok már olyan, viszonylag alacsony hőmérsékleten is végbemennek, ahol külső zsugorodást még nem lehetett észlelni. E belső szerkezeti zsugorodással egyidejűleg γ - Al_2O_3 vonalai jelentek meg a röntgenképen, s ennek mennyisége a hőmérséklet növekedésével együtt nőtt. Ezek a mérések azt igazolták, hogy 600 °C körül a stabilis módosulat a zsugorodást előidéző γ - Al_2O_3 . Ugyanakkor T a m á s Ferenc a SiO_2 , Al_2O_3 és H_2O ternár rendszer tanulmányozása alapján extrapolációval megállapította, hogy e hőmérsékleten stabilis kristálymódosulat a mullit.

Ezek az elméleti megfontolások, valamint az a kísérleti tény, hogy a hőmérséklet fokozatos emelésekor először a γ - Al_2O_3 , majd magasabb hőmérséklet tartományban a mullit mutatható ki, melynek keletkezése a γ - Al_2O_3 egyidejű csökkenése mellett megy végbe (mintegy annak rovására) arra enged következtetni, hogy 600 °C felett hevítéskor két, egymást követő reakció zajlik le, mégpedig először amorf Al_2O_3 -ból gamma módosulat, majd ebből és az amorf SiO_2 -ből mullit keletkezik. Mindkét reakció exoterm hőszínezetű, holott a DTA-görbéken általában 900 °C felett csak egyetlen exoterm csúcs szokott megjelenni. Az elmélet helyességét a DTA-vizsgálatok finomításával kellett eldönteni, vagyis ki kellett mutatni a 900 °C körüli exoterm reakció kettősségét. E célból a készülék mintatartóját kissé megnöveltük (befogadóképességét kb. 1,2 g-ra), igen kis belsőellenállású galvanométert használtunk és a felfűtés sebességét (17°perc) csökkentettük. Néhány kaolinnál, így az exoterm csúcs elérése előtt a felfelé tartó ágon kis hajlat mutatkozott 900—910 °C-on, még a csúcs maximuma 930 °C-on volt, a szegi kaolinnál pedig éles kis második exoterm csúcs rajzolódott ki az alapcsúcsra. Ha a felfűtést az első csúcs elérésekor megszakítottuk úgy, hogy a kemence hirtelen leemelésével a minta további melegedését meggátoltuk, majd lehűlés után a felfűtést most már 1000 °C-ig megismételtük, az első csúcs eltűnt, s valamivel az eredeti csúcs talpa előtt kis endoterm zsák jelent meg, a második csúcs pedig erősen megnövekedett. Ebből arra következtettem, hogy első felfűtésekor zömmel γ - Al_2O_3 képződött, melynek mennyisége a lassú lehűtésnek növekedett, s így a második felfűtéskor a mullit képződés reakciójában ez a komponens nagyobb mennyiségben tudott résztvenni, e reakció tehát hevesebben zajlott le.

Több kaolint megvizsgáltunk ilyen szempontból, s többenél megtaláltuk a kettős exoterm csúcsot, voltak azonban olyanok is, melyeknél a csúcs kettős jellegét nem sikerült kimutatni. Megállapítottuk továbbá, hogy a nyers kaolin peptizációjával a kettős exoterm csúcs jellege többé-kevésbé megszüntethető, a reakció lefutását tehát a nyers kaolin szemcseszerkezetével és ezáltal a xerogél belső morfológiájával befolyásolni lehet.

A DTA-vizsgálatok annak a feltételezésnek helyességét látszanak bizonyítani, hogy a metakaolinnak a stabilis kristályos módosulatba, a mullitba való átmenetele közötti lépéscso, a γ - Al_2O_3 képződésének beépítése mellett megy végbe. Valószínű, hogy a γ - Al_2O_3 képződésének akadályát a gélszerkezetben és annak felépítésében kereshetjük.

E kísérleteket annak illusztrálására említettem meg, hogy a DTA-berendezés komplex elméleti kutatások igen hasznos segédeszköze, és a célnak megfelelően alkalmazva igen tág lehetőségeket rejt magában.

Megjegyzések a különböző kemencetípusokkal nyert görbék összehasonlíthatóságáról

Dr. TAKÁTS TIBOR

Amint hallottuk, a jelenlegi ankét egyik fő célja a megfelelő kemence-konstrukció kiválasztása a különböző munkahelyeken nyert DTA-eredmények megbízható, fokozottabb pontossággal kivitelezhető összehasonlítása céljából, valamint a különböző helyeken nyert tapasztalatok kicserélése.

Erre vonatkozólag megemlítem, hogy Intézetünkben (Építőanyagipari Központi Kutató Intézet), mint a többi hazai intézetekben is, az első DTA-készülékeket sajátkezűleg konstruáltuk. Ezek egyike-másika egészen primitív volt, de mégis nagyon szép eredményeket lehetett velük elérni. Jelenleg használt kemencénk nagyobb részben függőleges tengelyűek, de van horizontális tengelyű kemencénk is. A fűtőenergiát kantál-huzal, a vízszintes tengelyű kemencénél szilitrudak szolgáltatják.

Néhány készüléket külföldi tanulmányutaimon is alkalmam volt látni, s meg kell állapítanom, hogy valamennyi készülék egyéni típus volt, annak ellenére, hogy gyári konstrukciók is voltak közöttük.

A tapasztalat azt mutatja, hogy bármilyen típusú kemencével dolgozunk, a szükséges előírások betartása mellett használható, tehát kiértékelhető görbéket kapunk. A görbék jellegzetessége ugyanis bármilyen készülékkel kihozható.

Ha azonban egészen pontos meghatározásokra és összehasonlításokra törekszünk, akkor a görbék jellegzetessége magában nem elégíthet ki bennünket, mert a csúcshőmérsékletek pontos regisztrálására és a kitérések nagyságára szintén tekintettel kell lennünk. Igazán értékes összehasonlításokra csak akkor van módunk, ha a felvételeket mindig szigorúan azonos körülmények között és ugyanolyan típusú készülékkel végezzük.

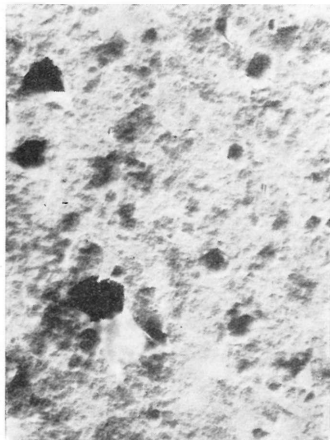
Ezért mutatkozik szükségesnek, hogy kiválasszunk egy kemencetípust és hazai viszonylatban valamennyi munkahelyen az ezzel a készülékkel, adott körülmények között készült felvételeket tekintsük normának.

Intézetünkben kb. 5 éve dolgozunk egy Földváriné — Kliburszky-féle gyors készülékkel. Ennek előnyeit most nem akarom külön méltatni, mert a megjelent irodalom alapján közismertek. Tudomásom szerint más intézetekben is nagyon jól bevált és a legnagyobb megelégedettséget váltotta ki.

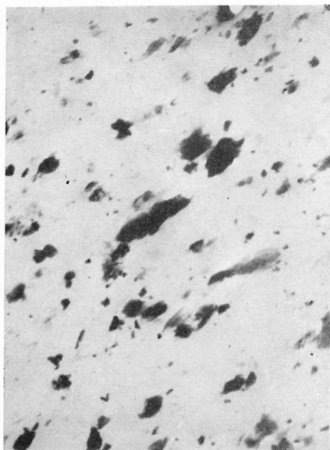
Javasolom tehát, hogy ezt a kemence-típust válasszuk a DTA-eljárás standardizálása esetén, amennyivel is inkább, mivel előállítási költségei nem magasak és pontossága mellett gyors munkát tesz lehetővé.



2



4



1



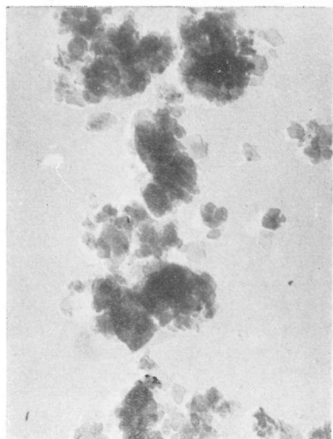
3

Árkosi : Agyagásványok elektronmikroszkópos vizsgálata

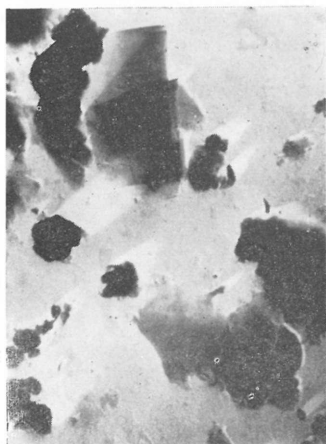
II. tábla



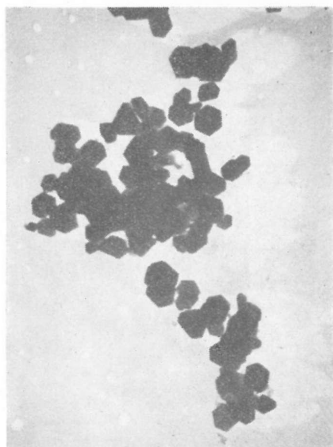
6



8

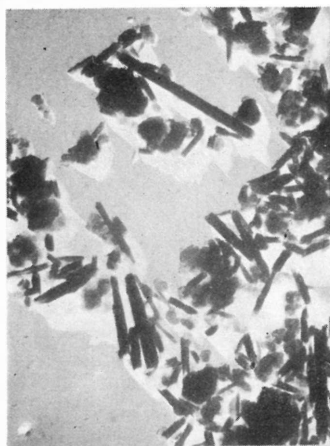


5

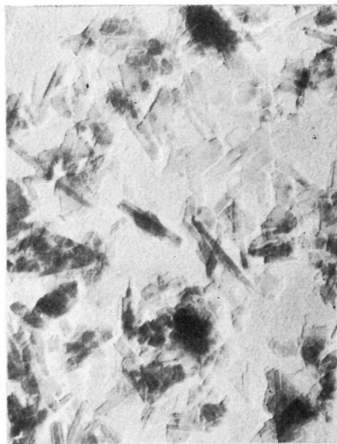


7

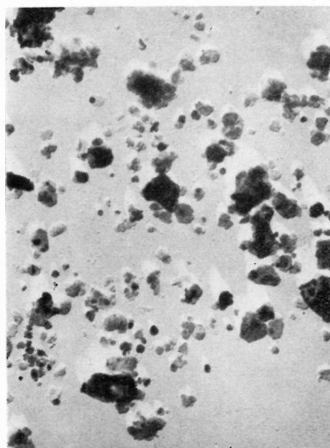
Árkosi : Agyagásványok elektronmikroszkópos vizsgálata



10



11



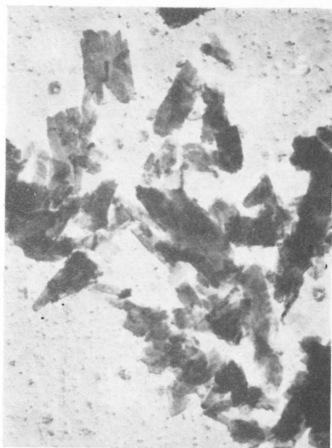
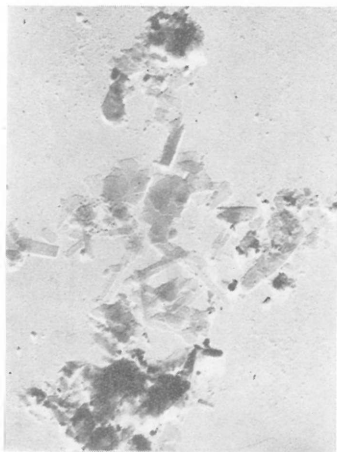
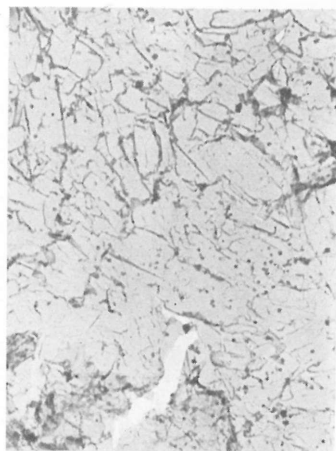
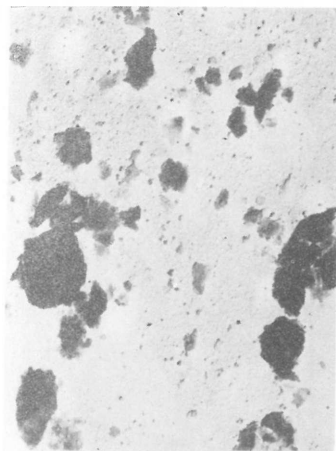
9



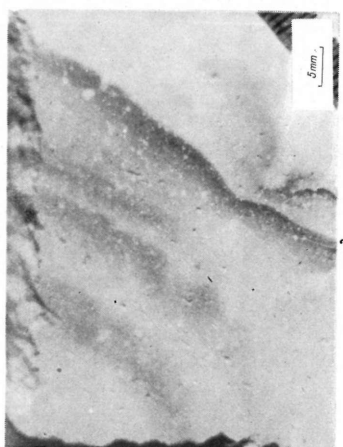
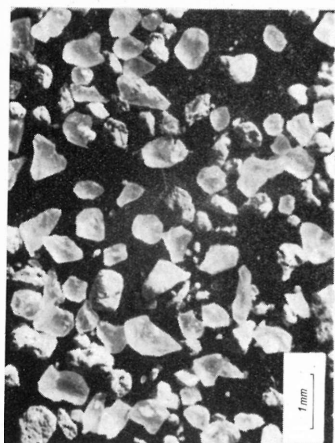
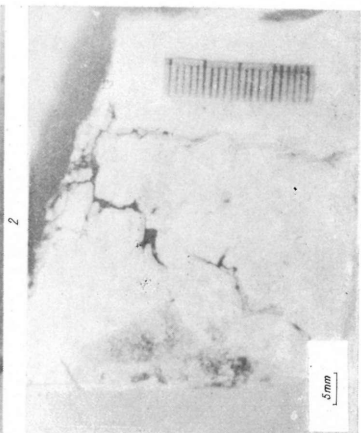
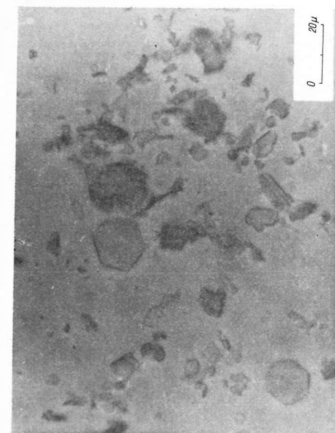
12

Árkosi : Agyagásványok elektronmikroszkópos vizsgálata

IV. tábla

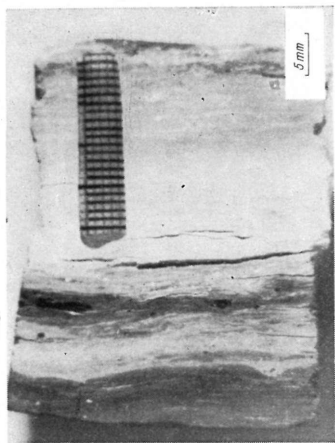


Árkosi : Agyagásványok elektronmikroszkópos vizsgálata

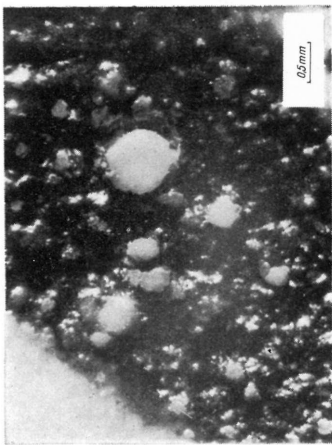


Kiss L.: A mádi Isten-hegy kaolinja

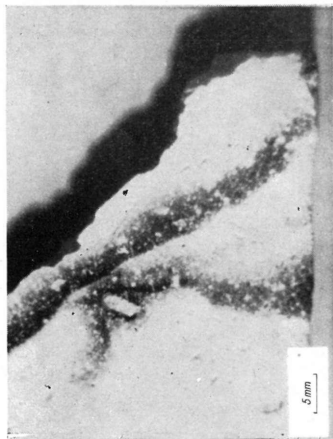
VI. tábla



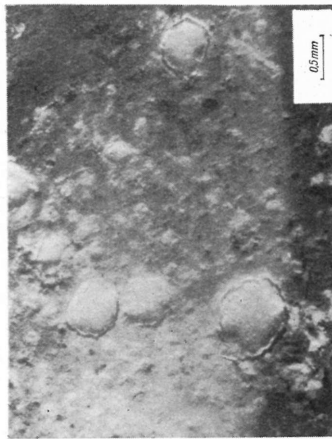
6



8



5

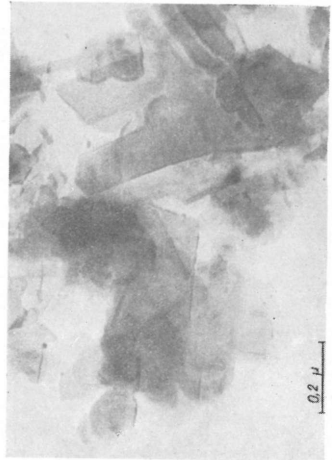


7

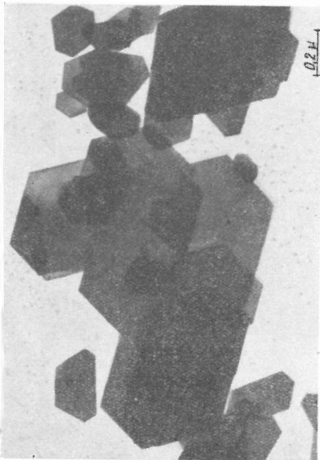
K i s s L. : A mádi Isten-hegy kaolinja



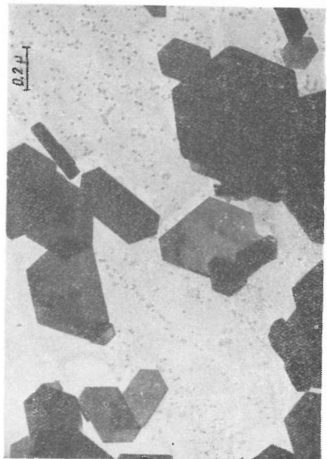
3



4



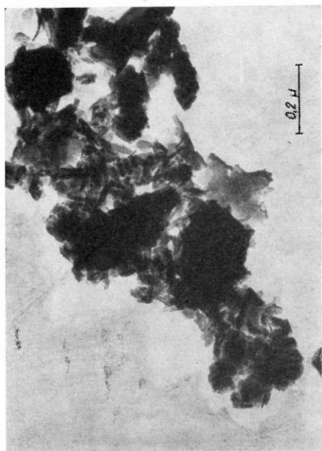
1



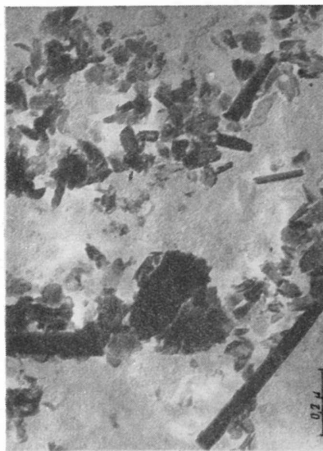
2

V ar ju—M á n d y : A szegilongi kaolin genetikája

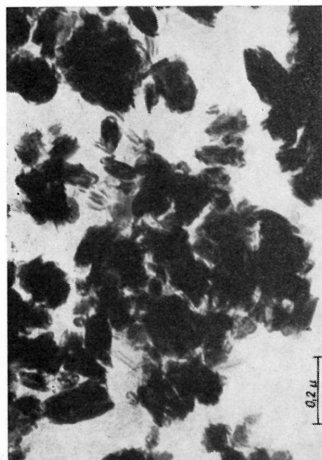
VIII. tábla



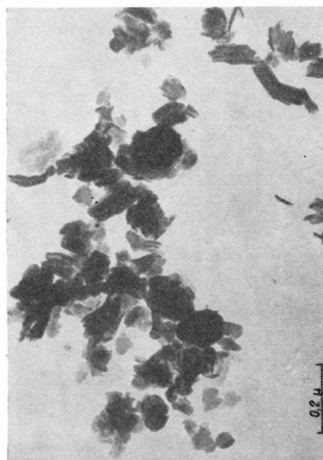
7



8



5



6

Varju—Mándy : A szegilongi kaolin genetikája

Felelős szerkesztő:

NEMECZ ERNŐ

Technikai szerkesztő:

VÉGH SÁNDORNÉ

A szerkesztő bizottság tagjai:

FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA, MORVAI GUSZTÁV,
SZTRÓKAY KÁLMÁN, TAKÁTS TIBOR, VARGA GYULÁ



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST