

# MÖDSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

**A FÖLDTANI KUTATÁSBAN  
ALKALMAZOTT  
TERMOANALITIKAI  
MÓDSZEREK**

Lektor:  
**DR. NEMECZ ERNŐ**

Írta:  
**DR. FÖLDVÁRI MÁRIA**

Szakszerkesztő:  
**TÓTHNÉ MAKK ÁGNES**

Technikai szerkesztő:  
**HORVÁTHNÉ OLLÁRY GABRIELLA**

Kézirat lezárva 1982-ben

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet  
Felelős kiadó: DR. HÁMOR GÉZA igazgató  
Készült a Magyar Állami Földtani Intézet nyomdájában,  
IBM Composer szedőgépen, rotaprint sokszorosítással  
Felelős vezető: Dékány Albert  
Ívterjedelem: 6,1 A/5. Példányszám: 500. Engedélyszám: 55854/85.

**ISSN 0324 4571**  
**ISBN 963 671 059 7**

## BEVEZETÉS

A termoanalitika tárgykörébe tartoznak mindazok a vizsgálati módszerek, melyek az anyag tulajdonságainak paramétereit a hőmérséklet függvényében vizsgálják. Az ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) Nomenklaturai Bizottsága 26 termoanalitikai alapvizsgálatot definiált. Jelen ismertetésünkben ezek közül csak arra a néhányra térünk ki, melyeket a hazánkban legelterjedtebb összetett termoanalitikai berendezés, a derivatográf szolgáltat.

A derivatográfnek – melyet magyar kutatók tervei és szerkesztése alapján hazánkban gyártanak – ma már különböző típusai ismertek; az egyszerű 1000 °C-ig működő típus; az 1500 °C-ig működő, kemencével és fűtési programmal rendelkező típus; a Q-derivatográf, mely kvarzi-izoterm és kvarzi-izobar termogravimetrikus elemzésekre alkalmas, a dilatometriás vizsgálatokra alkalmas adapter, valamint a derivatográfias készülékből eltávozó gázok elemzésére kifejlesztett gáztitrimetriás berendezés.

A Magyar Állami Földtani Intézet termikus laboratóriumában 1000 °C-ig működő derivatográf és ahhoz kapcsolt termogáztitrimetriás berendezés, valamint egy Q-üzem-módban is működő derivatográf van, a továbbiakban csak az ezek által nyújtott vizsgálati lehetőségekre térünk ki.

A derivatográf, mint szimultán termoanalitikai berendezés, ugyanarról az anyagról, ugyanabban az időben, ugyanolyan kísérleti körülmények között az alábbi termoanalitikai adatokat regisztrálja:

1. hőmérséklet görbe (T): a minta mindenkori hőmérsékletét jelzi;
2. differenciál termoanalízis görbe (DTA): a vizsgált minta és egy, hőhatásokkal szemben inert referencia anyag hőmérsékletének különbségét mutatja az idő vagy a hőmérséklet függvényében;
3. termogravimetriás görbe (TG): az anyag tömegét mutatja az idő, illetve a hőmérséklet függvényében;
4. derivatív termogravimetriás görbe (DTG): a termogravimetrikus görbe első deriváltjának vizsgálata az idő vagy a hőmérséklet függvényében.

A legújabban kifejlesztett, a derivatográfhoz csatlakoztatható termogáztitrimetriás berendezés a hevítés során felszabaduló illó termékek minőségének és mennyiségének meghatározását szolgáltatja:

5. a termogáztitrimetriás görbe (TGT) és
6. a derivált termogáztitrimetriás (DTGT) görbe segítségével.

Az eddig felsorolt dinamikus módszerek mellett a Q-derivatográf statikus vizsgálati módot biztosít, kvazi-izoterm és kvazi-izobár termogravimetrius elemzésekre alkalmas, a minta tömegének változását konstans hőmérsékleten az illó termék vagy termékek konstans parciális nyomása mellett vizsgálja az idő függvényében.

A derivatográf a fenti információkat az alábbi *működési elv* alapján szolgáltatja. A vizsgálandó mintát kemencében egyenletesen melegítjük. Egyidejűleg a mintába helyezett termoelem és az ehhez kapcsolt galvanométer segítségével mérjük a minta hőmérsékletét. Ha a minta hőmérséklete eltér a kemence melegedésétől, az arra utal, hogy az anyagban entalpiaváltozással járó, hőleadó (exoterm) vagy hőelnyelő (endoterm) termikus folyamat zajlik le. Műszakilag meglehetősen nehéz az egyenletes kemencemelegedést megoldani. Az ebből fakadó nehézségek kiküszöbölésére a vizsgálandó mintával egyidejűleg és azonos körülmények között egy hőhatásra közömbös, semmiféle fizikai vagy kémiai változást nem szenvedő, ún. *referencia anyagot* is hevítünk, és a vizsgálandó minta hőmérsékletét nem a kemence, hanem az összehasonlító hőmérsékletéhez viszonyítva mérjük, s a kettő közötti különbség jelentkezik a DTA görbén kitérések, csúcsok formájában.

A derivatográfban a DTA görbe mellett egyidejűleg a minta tömegváltozását is vizsgálhatjuk. A mintatartó tégely ugyanis mérlegkaron van elhelyezve, melynek mozgását a készülék optikai úton felnagyítja és leképezi, így nyerjük a termogravimetriás görbét. A készülék a tömegváltozás sebességét is méri a mérleg karjára függesztett nagymenetszámú tekercs segítségével, mely permanens mágnes homogén erőterében van elhelyezve. A DTG görbe nagymértékben megkönnyíti a TG alapgörbe értelmezését. A vizsgált mintában szorosan egymást követő, vagy egymást részben átfedő reakciók, melyek a TG görbén egybefolynak, a DTG görbén már szétválnak és egymástól világosan elkülöníthetők.

A derivatográfból eltávozó gázok szelektív minőségi és mennyiségi elemzésére szolgál az automatikus termogáztitrimetriás mérőberendezés. A derivatográfiai vizsgálat során a mintából lehasadó bomlástermékeket vivőgáz segítségével a kályhatérből folyamatosan, mennyiségileg egy erre a célra szolgáló abszorber elnyelető oldatába vezetjük. Az elnyelődött anyagok kis mértékben megváltoztatják az elnyelető oldat korábban beállított pH értékét. Az abszorberbe merülő elektródok érzékelik a potenciálkülönbség változását, és működésbe hoznak egy automatikus adagoló bürettát, mely az abszorber oldatban elnyelődött bomlástermék mennyiségével ekvivalens mérőoldatot adagol az abszorberbe. A beadagolt mérőoldat mennyiségét folyamatosan regisztrálva nyerjük a termogáztitrimetriás görbét. A berendezés deriváló egysége és a mérőoldat segítségével a mérőoldat-adagolás sebességét is mérhetjük, s ennek regisztrálásával a derivált termogáztitrimetriás görbét nyerjük. A DTGT görbe ismerete teljesen hasonló előnyöket nyújt, mint a már a DTG görbénél ismertett derivatív mérés technika.

A berendezés minden olyan anyag folyamatos titrálására használható, mely az abszorber oldatban mennyiségileg elnyelődik, és elnyelődve megváltoztatja az oldat pH értékét, valamint alkalmas mérőoldattal titrálással kvantitatíve meghatározható.

*Az ásványtani gyakorlatban leggyakrabban a kéntrioxid, kéndioxid, széndioxid, szénmonoxid, valamint a víz meghatározására van szükség. A víz meghatározása KARL–*

FISCHER eljárás alapján végezhető. Az eljárás elég bonyolult, ezért erre újabb megoldásokat keresnek, újabban adszorpciós detektort használnak a víztartalom meghatározására, melyben az adszorber valamilyen higroszkópos anyag, melyben nedvesség hatására hő fejlődik, és a keletkező hő mérésével lehet a víztartalmat meghatározni.

Az  $SO_3$  meghatározása sav-bázis titrálással történik 4,0 pH-ra beállított elnyelető oldatban. Ebben a  $H^+$  koncentráció-tartományban a  $CO_2$  nem kötődik meg. Ha az elnyelető oldat pH értékét 9,3-ra állítjuk be, a lehasadó  $CO_2$  és  $SO_3$  együttes mennyiségét regisztráljuk. A két különféle pH értéknél felvett termogáztitrimetriás görbe különbségének megszerkesztésével a  $CO_2$  bomlás folyamatát leíró görbéket kapjuk meg, a  $CO_2$  és  $SO_3$  együttes mennyiségét regisztráló görbe és a TG különbségének megszerkesztésével a  $H_2O$  lehasadását mutató görbe adódik.

A Q-derivatográfban a bomlási folyamat indulásakor a hőmérsékletemelkedés automatikusan megáll, így a bomlás igen kicsiny, állandó sebességgel megy végbe, szinte izoterm módon. A „kvazi” üzemtechnika két jelenség kiküszöböléséhez nyújt segítséget. Az egyik, hogy dinamikus fűtés esetén a bomlási folyamat hőmérséklete a kísérleti körülményektől függően nagyon széles hőmérsékleti tartományban változhat, ezért a minőségi azonosítás is bizonytalanra válik. A másik, hogy a bomlási folyamat maga is széles hőmérsékleti tartományra húzódik szét, ezért két egymást követő bomlási folyamat lépcsője zavaró mértékben összefolyhat, vagy egyetlen lépcsővé olvad össze. Ez a jelenség a mennyiségi kiértékelést teszi bizonytalanra, ill. lehetetlenné. A „kvazi”-mérés során a bomlás hőmérséklete a kísérleti körülményektől függetlenné válik, és az egymás melletti bomlási folyamatok szelektíve jelentkeznek.

A termoanalitikai görbéken az alábbi hőreakciókat észlelhetjük:

1. dehidráció (adszorbeált víz, kristályvíz és szerkezetben kötött víz –  $H_2O$  és OH – eltávolítása);
2. szerkezeti bomlás;
3. halmazállapotváltozások (olvadás, párolgás, szublimáció);
4. polimorf átalakulások;
5. új fázisokká való átkristályosodás;
6. szilárdfázisú reakciók, cserebomlás;
7. oxidáció, beleértve az égést.

A fenti reakciók mindegyike jelentkezik a DTA görbén. A felsoroltak közül azok, amelyek egyidejű tömegváltozással járnak, a TG és DTG görbén is észlelhetők.

A hőreakciók vizsgálatával lehetőség van:

1. a kőzetek ásványainak kvalitatív azonosítására;
2. ásványok kvantitatív vagy félkvantitatív meghatározására;
3. ásványok kristályfizikai és kristálykémiai tulajdonságainak vizsgálatára;
4. egyéb speciális vizsgálatokra.

(Irodalom: KRISTÓF J. et al. 1979, LOMBARDI G. 1977, MACKENZIE R. C. 1974, PAULIK F. – PAULIK J. 1963, 1972, 1973, PAULIK J. – PAULIK F. 1971.)



## ÁSVÁNYOK KVALITATÍV AZONOSÍTÁSA

A termoanalitika az ásványok meghatározása terén nem veszi fel a versenyt egyéb fázisanalitikai módszerekkel (elsősorban a röntgendiffrakciós módszerrel). Ennek két alapvető oka van.

1. Az ásványok egy jelentős része termikusan inaktív, azaz hevítés hatására nem szolgáltat hőreakciót: ezért általában ritka, ha egy kőzet teljes ásványos összetételét termikus módszerrel meg lehet határozni. Ezért a következőkben térjünk röviden ki a magmás, üledékes és metamorf kőzetek ásványainak termoanalitikai vizsgálhatóságára.

### M a g m á s k ő z e t e k

Az ásványok termikus aktivitása összefüggésbe hozható kőzetgenetikai tényezőkkel, elsősorban *keletkezési hőmérsékletükkel*. Általánosságban megállapíthatjuk, hogy azok az ásványok, melyek magas hőmérsékleten keletkeztek, hővel szemben stabilisak, és a vizsgálatok során általában nem mutatnak hőreakciót.

Amint azt a magmás kőzetek keletkezésének hőmérsékleti intervallumaiból láthatjuk:

likvid magmás	}	bázisos ~1300 °C
		savanyú ~ 650 °C
pegmatitos <700 °C		
pneumatolitos 380–550 °C		
hidrotermális <380 °C		

az intermedier és bázisos likvidmagmás kőzetek vizsgálatára 1000 °C-ig működő termoanalitikai berendezés általában nem alkalmas.

A termikus vizsgálatra való alkalmasság másik kiválasztó elve, hogy az adott ásvány rendelkezik-e dehidrációs vagy szerkezeti bomlási hőreakcióval, ezek a folyamatok ugyanis az azonosításra és a szerkezeti vizsgálatok egy részére sokkal alkalmasabbak.

A leggyakoribb magmás eredetű ásványok szilikátok ill. ércek esetében szulfidok.

A szilikátok esetében az OH-csoport távozása a vizsgálatok szempontjából elsődlegesen alkalmas reakció, és kevésbé vizsgálhatók azok a szilikátok, melyek csak rács szerkezeti átrendeződéssel vagy olvadással reagálnak az őket ért hőhatásra. Ezért a szilikátok termoanalitikai vizsgálata főleg az OH-csoportot tartalmazó ásványokra terjed ki. Mivel az OH-csoport eltávazása a hőeffektus mellett egyidejű tömegváltozást is eredményez, a reakciót a DTA görbén kívül a DTG görbe is jelzi, és az esetek egy részében mennyiségi meghatározásra is lehetőség nyílik.

Az elmondottak alapján amfibolok, turmalinok, zeolitok és főleg rétegszilikátok vizsgálatára ajánlható a termoanalízis.

A szulfidok vizsgálata termoanalitikai módszerrel általában sok nehézséggel jár és jelenlétükkel gyakran zavarják a többi ásvány vizsgálatát is. Ez azonban nem jelenti azt, hogy speciális esetekben ne alkalmazzunk szulfidok vizsgálatára termoanalitikai módszert.

## Üledékes kőzetek

A törmelékes eredetű üledékek ásványainak vizsgálati lehetősége elsősorban attól függ, hogy az eredeti ásvány milyen genetikájú. A már az üledékben keletkezett kötőanyag (karbonátok, agyagásványok) ill. a mállási átalakulást szenvedett ásványok alacsony hőmérsékletű keletkezésük következtében jól vizsgálhatók.

Ugyancsak elvileg jól vizsgálhatók a *vegyi üledékek* (karbonátok, kovakőzetek, vasérc, alumíniumoxid-hidrátok, evaporitok közül szulfátok, borátok). Bár nem teljesen kizárt, a nitrátok és halogenidok vizsgálatára kevésbé szokták használni a termikus módszert, ezeknél az ásványoknál csak átváltozási és olvadási reakciók jelentkeznek. Gyakran a vegyi üledékekhez sorolják a talajokat és a szerves üledékeket (karbonátok, kovakőzetek, foszfátok, szénkőzetek, kőolaj), melyek szintén vizsgálhatók termoanalízissel.

Mivel az *üledékes kőzetek diagenetikus folyamatai* 200–300 °C-ig zajlanak le, ezek nem változtatják meg termoanalitikai vizsgálhatóságukat, sőt a diagenézis folyamata gyakran jól követhető a termoanalitikai görbék segítségével.

## Metamorf kőzetek

A metamorf kőzetek keletkezésében a hőmérsékletnek és a nyomásnak egyformán szerepe van. Ennek az a következménye, hogy *általában alacsonyabban van az a keletkezési hőmérsékleti határ, mely a hővel szembeni stabilitást megszabja.*

A metamorf fáciesek hőmérséklet-határai:

zeolit fácies	300 °C
zöldpala fácies	400–520 °C
amfibolit fácies	520–700 °C
granulit fácies	700–800 °C
eklogit fácies	800–1000 °C

A termikus módszer alkalmazhatósága szempontjából az amfibolit és granulit fácies között húzhatjuk meg a határt: itt tűnnek el a víztartalmú ásványok.



A vizsgálatok elsősorban agyagásványokra, zeolitokra, amfibolokra, csillámokra, karbonátokra és szervesanyagokra terjednek ki.

2. Az ásványok azonosítása hőreakcióik hőmérséklete, nagysága, alakja, száma alapján történik. *A termoanalízis során nyert értékek azonban, a tömegmérés kivételével, csak többé-kevésbé rendelkeznek abszolút értékkel, a mért értékeket; így elsősorban az ásványazonosításhoz első helyen alkalmazható hőmérsékletértéket, a kísérleti körülmények* (felfűtési sebesség, mintatartó alakja és anyaga, a minta mennyisége, szemcsemérete és szemcseeloszlása, a mintatartóba való helyezés módja, a vizsgálat során alkalmazott atmoszféra jellege, egymásra ható anyagok jelenléte) *erősen befolyásolják*. Ezért a nyert adatokat csak a vizsgálati körülmények magas fokú standardizálása és pontos rögzítése esetén hasonlíthatjuk össze. Az ICTA ezért kidolgozott egy felvételi körülményeket jelző adatsort, melyet az irodalmi közléskor célszerű megemlíteni:

1. a használt készülék típusa, leírása (beleértve a termoelem geometriáját és összetételét);
2. a mintatartó mérete, geometriája, anyaga;
3. az összes használt anyag (referencia-, hígító-) világos ásványtani névvel vagy kémiai formulával való jellemzése;
4. a minták eredete, kezelése, szennyezése (amennyiben ismert);
5. a minta és a hígító anyag mennyisége;
6. a lineáris fűtés (hűtés) átlagos értéke (sebessége) a vizsgált hőmérsékleti tartományban;
7. a gáz-atmoszféra, az atmoszféra nedvességtartalma és a mintát körülvevő atmoszféra nyomása;
8. a közbeeső és a végső reakciótermékek meghatározására használt módszer leírása;
9. az eredeti görbe reprodukciója (ha lehet, a referencia skálát is beleértve);
10. idő, vagy hőmérsékletskála az abszcisszán balról jobbra;
11. az ordinátán a hőmérsékletkülönbség ( $\Delta T$ ) °C-ban, az endoterm lefelé, az exoterm felfelé;
12. minden termikus effektus azonosítása (ha lehet).

(Irodalom: McADIE H. G. 1971, LOMBARDI G. 1977.)

Mivel azonban a házilag gyártott berendezésektől a gyárilag előállított igen pontos, érzékeny és az információk sorozatát szolgáltató drága műszerekig igen sokféle termikus elemzésre alkalmas készüléken dolgoznak kutatók, a készülékek és ennek következtében a vizsgálati körülmények sokfélesége nehézséget okoz az irodalmi adatok összehasonlításában.

A műszerjellemezőkön és felvételi körülményeken kívül, adott ásvány adott hőreakciójának hőmérsékletét később ismertető okok miatt a mintában levő ásvány mennyisége, a benne szereplő rácsszerkezeti helyettesítések és a minta kristályosodottsági állapota, szemcsemérete is befolyásolja.

A csúcshőmérséklet alapján történő azonosítás alapelveire épülő *Scifax*-lyukkártya rendszer, mely több száz ásvány DTA adatait tartalmazza, ezért magában rejtje az instrumentális és anyagi faktoroktól való függést. A kártya szöveges részén különböző szerzőktől származó, az ásványra vonatkozó termikus adatok vannak feltüntetve, a peremen pedig a két legnagyobb csúcs van lyukasztva, 50 °C-os hőmérsékletközönként megadott kódszámok alapján. A lyukkártyasorozat csak szeparált ásvány meghatározására szolgál, ásványkeverékek esetén ugyanis a csúcsok kombinálódása megzavarja a kártya használatának alapelvét. A felsorolt okok miatt a *Scifax*-kártya segítségével kapott eredményeket kellő kritikával kell kezelnünk.

(Irodalom: MACKENZIE R. C. 1962.)

*Több ásvány együttes jelenléte esetén a csúcsok átfedése is zavarhatja az ásványok meghatározását. Fedőcsúcsok szétválasztására sokféle módszert lehet alkalmazni:*

1. az anyag előzetes kezelése (pl.: karbonát sósavval, ecetsavval történő kioldása, vagy a szervesanyag tartalmú minták  $H_2O_2$ -al való kezelése stb.);

2. kísérletezhetünk lassúbb felfűtési sebességgel, vagy a reakciók izoterm körülmények közötti lejátszásával (Q-üzemmód);

3. reverzibilis és irreverzibilis reakció fedése esetén a hűlési görbe felvétele bizonyíthatja a reverzibilis reakciót adó anyag biztos jelenlétét (pl. kvarc);

4. az oxidációra hajlamos anyagok (szulfidok, szervesanyag) égési reakciói általában igen hevesek, ezért a nagy exoterm csúcsok széles hőmérsékleti tartományban fedik el a többi anyag kevésbé intenzív termikus reakcióit. Égést elősegítő katalizátorok segítségével (pl.  $CuO$ ) a szervesanyag egyébként hosszan elhúzódó égési folyamatát szűk hőmérséklettartományok közé szoríthatjuk be. Inert atmoszféra alkalmazásával viszont teljesen kiküszöbölhetjük az oxidatív folyamatok kialakulását;

5. agyagásvány tartalmú minták esetén szemcseméret szerinti szeparációval, mágneses anyagok esetén mágneses szeparációval nyerhetünk vizsgálatokra alkalmasabb, kevesebb komponenst tartalmazó frakciókat;

6. a kiegyenlítési módszer segítségével az inert anyaghoz a fedőreakciók ismert komponenséből bizonyos mennyiséget keverünk, és ezáltal az ellentétes irányú hőfolyamatok következtében, a zavaró elegyrész csúcsa részben vagy teljesen eltűnhet a termikus görbéről;

7. irányított szilárd fázisú reakciók segítségével is van mód a termikus görbe profiljának egyszerűsítésére: (pl. ha szulfáttartalmú anyagot a vizsgálat előtt  $MgO$ -dal keverünk el, az  $SO_3$  900 °C alatt nem távozik el a rendszerből, az összes 900 °C alatt lejátszódó folyamat kimutatása biztonságosabb, meghatározása pedig pontosabb lesz;

8. a korábban már ismertetett termogáztitrimetriás módszer segít a reakciók azonosításában, vagy egymást fedő reakciók elkülönítésében.

## MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSOK

A termoanalitikában az alkalmazott vizsgálati módszerektől és a vizsgálat tárgyát képező ásványok hőreakció-típusaitól függően különféle mennyiségi meghatározási módszerek ismeretesek. A különböző módszerek, egymáshoz viszonyítva és eltérő ásványokra vonatkozóan eltérő meghatározási pontosságot biztosítanak, lehetnek kvantitatívak és félkvantitatívak. Ezek:

- tömegváltozás-mérés TG(DTG) görbe segítségével;
- termogáztitrimetriás analízis (TGF, DTGT);
- csúcshőmérséklet-mérés (DTA, T);
- csúcsintenzitás, csúcsterület-mérés (DTA);
- egyéb módszerek.

### Tömegváltozás-mérés TG(DTG) görbe segítségével

A mennyiségi meghatározások a hőhatásra tömegváltozással reagáló ásványok esetében a legkényelmesebbek és a legpontosabbak. A termogravimetriás elemzéssel végzett mennyiségi meghatározásnak minden más fázisanalitikai módszerrel szemben igen nagy előnye, hogy direkt módszer, *méréstechnikai szempontból abszolút értéket ad*, és nem igényel kalibrációt. A mérés pontosságát méréstechnikai problémák nem zavarják olyan mértékben, hogy befolyásolnák az ásványtani meghatározásokat, ezért a mennyiségi meghatározás pontosságát a termikus folyamat jellege szabja meg.

A meghatározás alapja a tömegváltozással járó termikus folyamat sztöchiometrikusan felírható egyenlete:

$$\text{sztöchiometriai faktor} = \frac{\text{ásvány molekulatömege}}{\text{az adott reakcióban eltávozó (v. felvett) komponens molekulatömege}}$$

Ennek következtében a meghatározás pontosságát befolyásolja, ha az ásvány összetétele eltér az elméletitől (pl. helyettesítések következtében), vagy ha a reakció nem sztöchiometrikusan megy végbe (pl. gibbsit).

A mennyiségi meghatározás annál pontosabb lesz, minél nagyobb tömegrésze vesz részt az ásványnak az adott reakcióban (pl. a S szublimációs reakciója, amelynél az anyag

egésze eltávozik, vagy a karbonátok disszociációja, amelynél a tömegváltozásban csaknem az anyag fele vesz részt – általában pontosabban mérhető, mint az agyagásványok, ahol a rácsszerkezeti víztartalom csak az ásvány tömegének ~5%-át teszi ki. Az utóbbi esetben a legkisebb mérési vagy leolvasási hiba 20-szorosára nő a számítás során).

A meghatározások pontossága vagy lehetősége természetesen attól is függ, hogy a vizsgált ásvány milyen ásványegyüttes tagjaként szerepel a mintában, és egymás meghatározását ezek mennyire befolyásolják.

### Termogáztitrimetriás analízis (TGT, DTGT)

A termogáztitrimetriás mennyiségi meghatározás az eltávozó bomlástermékek analitikai meghatározásán alapszik, ezért minden olyan ásvány meghatározására lehetőséget nyújt, amelynek hevítése során olyan bomlástermék szabadul fel, amely egy abszorber oldatban mennyiségileg elnyelődik és alkalmas mérőoldattal (sav-bázis, potenciometrikus, csapadékos, argentometriás, jodometriás, permanganometriás titrálással) meghatározható.

Az ásványtani gyakorlatban ezt a bevezetőben leírt nem túl gyors, és elég munkáigényes módszert akkor alkalmazzuk, ha egyidejűleg zajló, egymástól elkülöníthető bomlástermékeket szolgáltató reakciók szétválasztását kell megoldanunk. A módszer általában a sok technikai nehézség következtében valamivel kevésbé pontos, mint ugyanennek a reakciónak tömegváltozással történő meghatározása.

### Csúcs hőmérséklet-mérés (DTA, T)

Bomlást szenvedő anyagok félkvantitatív meghatározására a csúcsok hőmérsékletének mérése is használható. A bomlás során kialakuló saját gázatmoszféra ugyanis hatással van a reakciók lefolyására. Ha ugyanis a bomlási termék (pl.  $\text{CO}_2$ , vízgőz) nehezebb, mint a levegő, a bomlás során parciális nyomása megnő és ellensúlyozza a bomlási vagy dehidrációs reakciót.

A bomlási, vízvesztési, oxidációs és redukciós csúcs hőmérséklete exponenciálisan függ a minta mennyiségétől, és az alábbi közelítő összefüggéssel írható le:

$$T = c(\log M + T_1)$$

ahol:  $T$  = a reakció hőmérséklete,  $M$  = a minta mennyisége,  $T_1$  = 1 mg anyag mennyiségéhez tartozó hőmérséklet (azaz a függvénygörbe és az ordináta metszéspontja),  $c$  = konstans.

Karbonátok esetében például 300 °C-os hőmérsékleteltérések is jelentkezhetnek a mennyiségtől függően a csúcs hőmérsékletben.

(Irodalom: SMYKATZ-KLOSS W. 1967.)

A módszert akkor alkalmazhatjuk, amikor nem áll rendelkezésünkre a DTA görbe mellett egyidejű termogáztitrimetriás mérés, vagy amikor valami zavarja a TG görbe segítségével történő mennyiségi meghatározást.

A módszer alkalmazásához hőmérsékleti skálánk pontos kalibrálására van szükség, amelyet elsősorban jól észlelhető és reprodukálható rácsszerkezeti átalakulásokat szenvedő anyagokkal lehet elvégezni:  $\text{KNO}_3$  127,7 °C átalakulás,  $\text{In}$  154,5 °C olvadás,  $\text{Sn}$  228,9 °C olvadás,  $\text{KClO}_4$  299,5 °C átalakulás,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  430,0 °C átalakulás,  $\text{SiO}_2$  573 °C

átalakulás,  $K_2SO_4$  583 °C átalakulás,  $K_2CrO_4$  665 °C átalakulás,  $BaCO_3$  810 °C átalakulás,  $SrCO_3$  925 °C átalakulás.

(*Irodalom*: LOMBARDI G. 1977, MECKENZIE R. C. – RITCHIE P. F. S. 1971, 1975.)

Ásványonként ugyancsak kalibráló görbéket kell készítenünk.

A méréseknél figyelembe kell vennünk, hogy nemcsak az ásvány mennyisége befolyásolja a kialakuló reakció csúcshőmérsékletét, hanem rácsban levő helyettesítések, szemcseméret, felvételi körülmények zavarhatják a meghatározások pontosságát. Utóbbiakat a felvételi körülmények standardizálásával küszöbölhetjük ki.

### Csúcsintenzitás, csúcsterület-mérés

A mennyiségi kiértékelés klasszikus módszere a DTA csúcs nagyságának mérése. Ma már csak a tömegváltozással nem járó termikus reakciókat szolgáló ásványok mennyiségi becslésénél kényszerülünk erre a kevésbé kényelmes és pontos módszer alkalmazására.

Ha jól kalibrált, ismert karakterisztikájú termoelemmel dolgozunk, és ismerjük az anyag átalakulási ill. olvadási hőértékeit, kizárólag elvi számításokkal következtethetünk a mintában jelenlevő mennyiségre. A gyakorlatban azonban célszerűbb egy-egy ásvány különböző koncentrációiról kalibrációs görbéket készíteni, és a vizsgált ásvány görbéit ezekkel hasonlítjuk össze. Egyes esetekben egy-egy ásvány különböző előfordulási helyeiről külön-külön kalibrációs görbéket kell készítenünk, mert az eltérő kristályosodottsági fok, kémiai összetétel, szemcseméret is befolyásolja a csúcsok méreteit.

A kvantitatív értékelésnek ez a módja csak azoknál a reakciótípusoknál helytálló, amelyeknél a hőtartalom-változás nem folyamatos (polimorf átváltozások, olvadási és kristályosodási reakciók), ezeknél lineáris összefüggés van az átváltozási energia és a felület-nagyság között. A folyamatos hőtartalomváltozással járó disszociációs reakciók terület-nagyságát nem ellenőrizhető külső paraméterek megváltoztatják, ezért ezek mennyiségi kiértékelése más módszerrel előnyösebb.

Az előzőekben már tárgyalt kísérleti körülmények befolyással vannak a csúcs nagyságára is, ezért az ezzel a módszerrel végzett mennyiségi kiértékelésre szánt felvételeknél nagy gondot kell fordítanunk a felvételi körülményekre. Termoanalitikai számítások azt indokolják, hogy az anyag mennyiségét a csúcsterület nagyságával arányítsuk.

A csúcsterület mérése is több módon történhet, ezek részletes ismertetésére most nem térünk ki, csak megemlítjük, hogy az ICTA Standardizációs Bizottsága ajánlatot tett a módszerek kipróbálása után a legalkalmasabbra. Külön feladatot jelent egymást részben átfedő átalakulások kettős területéből az átlapoló terület arányának meghatározása. Ilyenkor bonyolult szerkesztésekkel lehet kijelölni az egyes reakciókhoz tartozó területeket.

Bár a kísérleti körülmények éppen az amplitudót befolyásolják leginkább, a gyakorlatban mégis ezt az egyszerűbb módszert alkalmazzák gyakrabban mennyiségi meghatározások kivitelezésénél.

(*Irodalom*: MACKENZIE R. C. – RITCHIE P. F. S. 1971, 1975.)

### **Egyéb mennyiségi meghatározási módszerek**

Ezek közül példaként egyet említünk meg azzal a megjegyzéssel, hogy más hasonló eljárások is lehetségesek.

Német kutatók a röntgendiffrakciós analitikai technikából nyerték azt az ötletet, hogy duzzadó agyagásványokat rétegeik közé beépülésre képes szervesanyagok segítségével elemezzenek. A módszer alapja, hogy termoanalitikai vizsgálat előtt feleslegben etilénlikolt adnak a duzzadó agyagásványt tartalmazó mintához. A duzzadó agyagásvány (főleg montmorillonit) mennyiségével arányos etilénlikolt épít be rétegei közé. Ha ezután a kezelés után hevítjük a mintát, a termikus görbén elkülönülő lépcsőkben, alacsonyabb hőmérsékleten a feleslegben adott etilénlikol, magasabb hőmérsékleten a rétegek közé beépült etilénlikol fog eltávozni a mintából. Ez utóbbinak mennyisége egyenesen arányos a mintában levő duzzadó agyagásvány mennyiségével. A mérés pontosabbnak bizonyul, mint a rácsszerkezeti OH-tartalom mérésével történő meghatározás, és fontos lehet olyan esetben, amikor több agyagásvány együttes jelenlétekor a mennyiségi meghatározás nehézségekre ütközik.

*(Irodalom: FIEDLER G. – WAGNER R. 1967.)*

\* \* \*

A továbbiakban a leggyakoribb, termikus módszerrel vizsgálható ásványok termikus adatait foglaljuk össze, kiegészítve néhány ritka, de magyarországi minták vizsgálata során előfordult ásvány adataival, valamint bemutatjuk a termoanalitikai vagy más módszerrel azonosított ásványok mennyiségi meghatározási lehetőségeit.

## ÁSVÁNYOK TERMIKUS ADATAI

### TERMÉSELEMEK

Termoanalitikai módszerrel való vizsgálatuk ritka, egyrészt mert maguk is ritkán fordulnak elő a természetben tiszta állapotban, másrészt általában fizikai és kémiai módszerekkel meghatározásuk egyszerű feladat. A terméselem gyanánt szóbajövő fémek olvadáspontjuk, szublimációjuk, CURIE-pontjuk, rácsszerkezeti átalakulásuk alapján azonosíthatók.

Részletesebben a terméskén termikus folyamataival érdemes foglalkozni.

1. táblázat

A terméskén termikus átalakulásainak jellemző adatai

	95 °C	115 °C	280–380 °C	443 °C
DTA	endoterm	endoterm	exoterm	endoterm
DTG	–	–	tömegcsökkenés	tömegcsökkenés
Reakció	ortorombos→monoklin átalakulás	olvadáspont	oxidáció	szublimáció
Sztöchiometriai faktor			1	

*Megjegyzés:* a terméskén oxidációja mindig alacsonyabb hőmérsékleten történik, mint a szulfidok oxidációja. A minta azon része szublimál, amelyik nem tudott oxidálódni.

(Irodalom: KOPP O. C. – KERR P. F. 1957.)

A grafit termikus vizsgálati lehetőségeire a szervesanyag vizsgálata fejezetben térünk ki.

## KALKOGENIDEK

Ebbe az osztályba tartoznak a szulfidok, szelenidek, telluridok, arzenidek és anti-monidok. A csoport tagjainak vizsgálata – minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása – több szempontból is nehézséget okoz. Erősen korrozív természetük miatt a termoelemeket védeni kell a közvetlen érintkezéstől, a mintatartót pedig úgy kell megválasztanunk, hogy ne képezhessen ötvözeteket a szulfid vegyületekkel (korund-tégely). Az oxigénnel való erős reakcióhajlamuk okozza a nehézségek másik részét. Az oxigénnel való reakcióik igen hevesek, nagy intenzitásúak és bonyolultak, a kapott görbék jellege erősen függ attól, hogy a minta milyen gyorsan érintkezik az oxigénnel, illetve a reakciótermékek milyen gyorsan tudnak eltávozni. A reakciók függvényei a felfűtési sebességnek, a mintatartó alakjának, az oxigénnel való ellátottságnak, a minta szulfidtartalmának, annak összetételének és szemcseméretének. Mivel oxidatív körülmények között is zajlanak az ásványok egyéb, nem oxigénnel kapcsolatos reakciói is, ezért a görbék még összetettebb képet mutatnak.

A szakirodalom is egymástól eltérő módon értelmezi egyes szulfidásványok termikus reakcióit a felsorolt okok miatt.

A reakciók értelmezéséhez segítséget kaphatunk, ha a felvételi körülmények változtatásával veszünk fel ugyanarról a mintáról különböző görbéket. Az oxidációs reakciók ugyanis sokkal inkább változnak a felvételi körülményekkel, mint a disszociációs, rács szerkezeti átalakulási, ill. olvadáspont reakciók. Ha tehát lassúbb és gyorsabb felfűtési sebességet, laposabb vagy mélyebb mintatartót, több vagy kevesebb mintamennyiséget, eltérő gázatmoszférát választunk, más és más információkat kapunk az anyagról.

*Levegőben* vagy *oxigén* atmoszférában a szulfidok legjellegzetesebb reakciója az *oxidáció* exoterm folyamata. Mivel a szulfidok oxidatív környezetben végbemenő termikus reakciói nagyon bonyolultak, célszerű lenne az exoterm reakció kezdeti hőmérsékletét mérni a csúcshőmérséklet helyett. Az irodalmi adatok azonban a csúcshőmérsékletet adják meg, ezért mi is ezeket alkalmazzuk táblázatunkban. A hőmérsékleti adatok erősen függnak a vizsgálati körülményektől és oxidációs viszonyoktól, de azért megadhatók jellemző alapadatok az oxidációs folyamatokra is. Az adatok olyan mennyiségű szulfidásványokra vonatkoznak, melyeknél az oxidációt jelző exoterm csúcs közel szimmetrikus és nem húzódik el a magasabb hőmérsékletű tartományok felé.



A fő oxidációs folyamat csúcshőmérséklete gyakori és egyszerű összetételű szulfidásványok esetén:

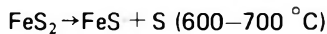
Mn	alabandin	300–350 °C
Fe	pirit	}
	pirrhotin	
	markazit	
	antimonit	
Sb	kalkozin	350–600 °C
Cu	kovellin	
Mo	molibdenit	550–600 °C
Ag	argentit	650–750 °C
Ni	millerit	700–760 °C
Zn	szfalerit	600–800 °C
Pb	galenit	800–850 °C

A bonyolultabb összetételű szulfidoknál általában az oxidációs folyamat is bonyolultabb, a kationok ill. anionok szelektív, egymást követő oxidációja jelentkezik, a **tetraedrit** esetében pl. alacsonyabb hőmérsékleten az  $Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2O_3$  folyamat, magasabb hőmérsékleten a  $CuS \rightarrow CuSO_4$  oxidáció zajlik. **Kalkopirit** esetében a vas alacsonyabb hőmérsékleten oxidálódik, mint a réz.

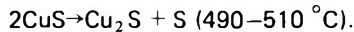
5–10%-nál nagyobb szulfidtartalom esetén megjelennek a *disszociációra* jellemző endoterm csúcsok, illetve az oxidáció közbeeső szulfát termékének szintén endoterm  *bomlási folyamata*. (Így a Cu-tartalmú szulfidoknál jellemző a kb. 760 °C-nál megjelenő endoterm csúcs, mely a  $CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3$  bomlási folyamatnak felel meg.)

A disszociációs folyamatok, rácsszerkezeti és mágneses átalakulások, olvadási folyamatok *inert atmoszférában* végzett vizsgálatok alkalmával tanulmányozhatók, oxidáló atmoszférában a heves oxidációs folyamat mellett nehezen észlelhetők.

*Endoterm disszociációs folyamatok* csak bizonyos szulfidoknál jelentkeznek, pl. a **pirit** és a **markazit** pirrhotinná disszociál:



a **kovellin** kalkozinná disszociál:



Érzékenyre állított galvanométer és nagy koncentrációban jelenlevő szulfidásvány esetén *rácsszerkezeti átalakulások* is észlelhetők, pl.:

100 °C	kalkozin	rombos → hexagonális
140 °C	pirrhotin	hexagonális → rombos
175 °C	argentit	holoéderez álrombos → szabályos
300–350 °C	kalkozin	hexagonális → szabályos ( $Cu_9S_5$ )
395 °C	millerit	romboéderez? → hexagonális?
530 °C	markazit	rombos → szabályos (pirit).

*Mágneses átalakulásokra* a **pirrhotin** példája ismert, melynél 130–140 °C-nál és 320 °C-nál is van mágneses átalakulással kapcsolatos igen kis intenzitású hőreakció. Az utóbbi az ásvány CURIE-pontja. Néha a piritnél is jelentkezik 140 °C-nál mágneses átalakulással kapcsolatos hőreakció.

*Olvasási folyamatot* észlelhetünk 790 °C-nál a millerit ásványnál. Fontos a 960 °C-nál jelentkező Ag-olvadást jelző reakció, mely az Ag-tartalmú szulfidok esetében mindig jelentkezik és segítséget nyújt az ezüst-tartalmú ásványok (argentit, proustit, pirargirit stb.) azonosításához.

*Szublimáció jelenségét tapasztaljuk a cinnabarit (HgS) hevítése során 320–460 °C között. A reakció sztöchiometriai faktora = 1. Ugyancsak szublimációs jelenség észlelhető ~500 °C-nál az antimonit esetében. Gyakori a S és As elpárolgása az ásványokból.*

Szulfidok termikus görbéin a felsorolt és példaként bemutatott reakció típusokon kívül számolnunk kell szerkezeti hibák által okozott eltérésekkel, valamint folyadék- és gázzárványok dekrepitációs jelenségeivel is.

(Irodalom: ARSENIO I. – SABATIER G. 1958, CVETKOV A. I. – VALJASCSIHINA E. P. 1958, DUNNE J. A. – KERR P. F. 1961, KOPP O. C. – KERR P. F. 1957, 1958a, 1958b, LEVY C. 1958, MAUREL P. C. 1964, SELMECZI B. 1971.)

**Mennyiségi meghatározások.** A szulfidok intenzív termikus reakcióik alapján rutinvizsgálatok alkalmával alkalmazott nem nagy érzékenység mellett már 0,1%-nyi mennyiségben is észlelhetők. A kalkogének kvantitatív meghatározása ugyanakkor jóval nehezebb feladat, mint más ásványoké.

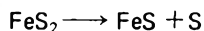
*Félkvantitatív meghatározást* végezhetünk néhány %-nyi szulfid (elsősorban pirit) jelenléte esetén a DTA görbe exoterm csúcsának intenzitása alapján, tapasztalati értékkel. Ez a becslés viszonylag keskeny és szimmetrikus alakú reakció esetén helytálló.

A mennyiségi meghatározásnak többféle eljárása lehetséges.

1. Derivatográfia *levegő atmoszférában* végzett meghatározás nehézségeit a pirit példáján mutatjuk be (1. ábra). Az elméleti 33,3%-os tömegveszteség csak akkor jelentkezik, ha a  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  átalakulás tökéletesen végbement. Ha ehhez elegendő oxigén nem áll rendelkezésre, akkor egymás mellett  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ill.  $\text{SO}_2$  és  $\text{SO}_3$  végtermékek keletkeznek. Az oxidáció tökéletes lezajlása kisebb mennyiségű pirit jelenléte esetén valószínűbb, tehát ilyen esetben várható pontosabb becslés a tömegveszteség mérése alapján. Oxigén jelenlétét más ásványok bomlási folyamatai során keletkező gázok is kizárhatják, ezért nehéz a mennyiségi meghatározásnak ezt a módját számszerű adatokkal jellemezni.

A meghatározást pontosíthatja, ha levegő helyett oxigén atmoszférában végezzük a mérést. Tökéletes oxidációt feltételezve a *sztöchiometriai faktor* = 3,0.

2. *Nitrogén* vagy egyéb *inert atmoszférában* a pirit disszociációs folyamata következik be 600–700 °C-os tartományban.



(Egyes szerzők szerint a disszociáció végterméke nem FeS, hanem  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  összetételű.)

Az egyenlet alapján a *sztöchiometriai faktor* = 3,75.

3. *Gáztitrimetriás elemzés.* Ha oxigén atmoszférában biztosan az oxidált végállapotig juttatjuk a reakciót ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{SO}_3$  a végtermék), az  $\text{SO}_3$ -ra végzett titrálási görbéből tudunk a pirit mennyiségére következtetni. Célszerű az abszorberbe és a mosófolyadékba szulfátmentes hidrogénperoxidot tölteni, hogy biztosan  $\text{SO}_3$  alakban történjen a titrálás.



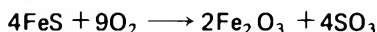
A számítások alapja az alábbi egyenlet:



Gyakori eset, hogy a pirit bizonyos mértékig szulfátosodott, ilyenkor a mért súlyvesztés ill. a titrálási eredményt a szulfátból felszabaduló  $\text{SO}_3$  megnöveli. Ezért célszerű nitrogén atmoszférában is titrálást végezni, ha a felszabaduló gázoknak  $\text{SO}_2$ -ra ill.  $\text{SO}_3$ -ra végzett titrálásánál fogyást tapasztalunk, az arra utal, hogy mintánk szulfátosodott. Ilyenkor a nitrogén atmoszférában mért  $\text{SO}_3$ -értékkel korrigáljuk az oxigén jelenlétében mért  $\text{SO}_3$ -értéket és ebből következtethetünk a valódi pirit-tartalomra.

A továbbiakban még néhány példát mutatunk be szulfid ásványok mennyiségi meghatározásainak lehetőségeire ill. korlátaira. A példák bizonyítják, hogy szulfid ásványok esetében nem járhatunk el más ásványcsoportoknál alkalmazható sémák alapján, hanem minden esetben a folyamatok pontos ismerete alapján dönthetjük csak el, hogy végezhető-e mennyiségi elemzés, és milyen módszerrel.

**Pirrhotin:** oxidáló atmoszférában, ha biztosítani tudjuk, hogy a reakciók az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{SO}_3$  végállapotig végbemenjenek, a



egyenlet alapján a tömegvesztéségi görbéből végezhető a mennyiségi meghatározás. *Sztöchiometrikai faktor* = 10,9.

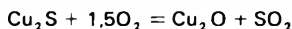
$\text{N}_2$  atmoszférában a pirrhotin nem ad tömegváltozással járó termikus reakciót, ezért mennyiségi meghatározására a  $\text{N}_2$  atmoszférában felvett görbe nem alkalmas.

Ha más ásványok zavarják a TG görbe alapján történő mérést, az  $\text{SO}_3$ -ra történő titrálás a pirrithez hasonlóan elvégezhető.

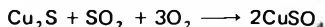
A termoanalitikai módszerek kombinálásával még olyan bonyolult esetek mennyiségi mérésére is van esély, mint  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  és vasszulfát egyidejű jelenléte, amely a természetben gyakori kombináció. A három komponens egymástól való elkülönítése az alábbi módon lehetséges. A nitrogén atmoszférában kapott TG görbéből mérhető tömegvesztésből és az egyidejű titrálásból meghatározzuk a pirit és a szulfát mennyiségét, azaz a titrálásból számítható szulfáttartalommal korrigálva a tömegvesztéségi görbét, meghatározzuk a pirit mennyiségét. Ha a titrálást oxidatív körülmények között is elvégezzük, a mérhető  $\text{SO}_3$  három részből tevődik össze, egyik rész a  $\text{FeSO}_4$  bomlásából, másik rész a pirit és a pirrhotin oxidációjából származik. Mivel vasszulfát és a pirit mennyiségét már a nitrogén atmoszférában végzett mérésekből meghatároztuk, az ezekből származó  $\text{SO}_3$  mennyiségét levonjuk az oxigén atmoszférában való titrálással meghatározott  $\text{SO}_3$  mennyiségből, a maradék  $\text{SO}_3$  mennyisége arányos a  $\text{FeS}$  mennyiségével.

**Kalkozin:** termikus folyamatai 5 hőmérsékleti szakaszra bonthatók:

1.  $350\text{--}490^\circ\text{C}$  között a jellemző reakció a szulfid oxidációja:

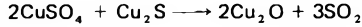


a keletkező  $\text{SO}_2$  közvetlenül reakcióba lép a szulfiddal:



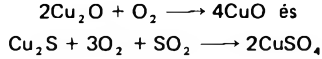
Az első szakasz ezek alapján tömegnövekedést eredményez.

2. 490–550 °C:



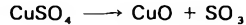
ebben a szakaszban tömegcsökkenés mutatkozik. A szakasz végén folyékony fázis is kialakul, amikor az eutektikum megolvad.

3. 550–700 °C folytatódik az oxidáció:

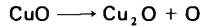


A reakciók tömegnövekedéssel járnak.

4. 760 °C:



5. 1050 °C: naszcensz oxigén leszakadása észlelhető:



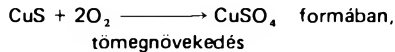
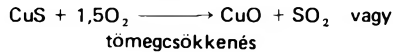
1000 °C-ig a tömegcsökkenéssel és tömegnövekedéssel járó reakciók váltakozása végül max. 1%-os tömegcsökkenést eredményez, ezért a kalkozin mennyiségi meghatározása a TG görbén mérhető tömegvesztés alapján nehézségekbe ütközik.

$\text{N}_2$  atmoszférában nincs tömegváltozással járó reakciója, ezért mennyiségi meghatározás így sem végezhető.

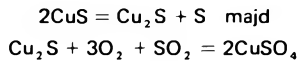
Legjobb eredményre az *oxigén atmoszférában* végzett titrálás vezethet.

**Kovellin:** termikus reakciói oxigén jelenlétében:

közvetlen oxidáció vagy

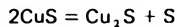


majd a  $\text{CuSO}_4$  ismert módon zajló  $\text{CuO} + \text{SO}_3$  disszociációja 760 °C-nál. Egyidejűleg a  $\text{CuS}$  disszociációja is végbemegy:



majd az ismert módon folytatódik. Teljes oxidáció esetén a *sztoichiometriai faktor* = 5,98.

*Nitrogén atmoszférában* a disszociáció 400–550 °C között:

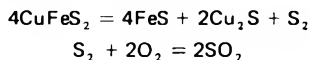


*Sztoichiometriai faktor* = 5,97.

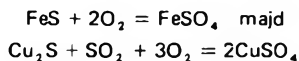
A nitrogén atmoszférás mérés biztonságosabb, ha nincs rá lehetőség, oxidáló atmoszférában végzett titrálás vezethet eredményre.

**Kalkopirit** termikus reakciói oxidáló atmoszférában 3 hőmérséklettartományban jelentkeznek:

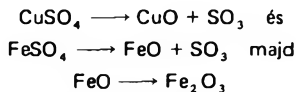
1. 330–350 °C között a kristályrács szétomlik:



## 2. 350–600 °C:



## 3. 750 °C körül:



A reakciók során az elméleti tömegvesztés 13%. *Sztöchiometriai faktor* = 7,65.

A felsorolt példák bizonyítják, hogy szulfidok mennyiségi meghatározása munkaigényes feladat, 1 rutin igényű normál felvétel, 1 oxigén és 1 nitrogén atmoszférás titrálás a vizsgálathoz szükséges oldatkészítések nélkül is min. másfél napot vesz igénybe, ezért csak rendkívül indokolt esetben érdemes végezni.

(*Irodalom*: PANOV E. N. et al. 1967, PAULIK F. et al. 1963a, SELMECZI B. 1970, 1971.)

## OXIDOK

Oxidásványok termikus görbéin általában kis intenzitású szerkezeti- és mágneses átalakulások, valamint oxidációs folyamatok jelentkeznek. Rutin igénnyel készült felvételeken az átalakulási reakciókat rendszerint nem észleljük. Ugyanakkor ezeknek a szerkezeti ill. mágneses átalakulásoknak a vizsgálata értékes információkat nyújthat az ásvány előéletére vonatkozóan, ezért szeparált ásványok nagy műszerérzékenység melletti vizsgálata hasznos lehet.

A leggyakoribb, termikus analízissel vizsgálható oxidásványok termikus reakciói:

**Kvarc** ( $\text{SiO}_2$ ):  $573^\circ\text{C}$ -nál  $\alpha \longrightarrow \beta$  módosulat változás jelentkezik, endoterm reakció formájában. A csúcs kis intenzitású. Észlelése részben a kvarc mennyiségétől, részben az egyidejűleg jelenlevő ásványoktól függ. Ebben a hőfoktartományban ugyanis nagyon sok ásvány ad termikus reakciót, mely elfedi a kvarc csúcsát. Ha szükséges a kvarc jelenlétének kimutatása, hűlési görbe felvétele nyújthat segítséget, ugyanis a kvarc módosulat-változása reverzibilis.

**M e n n y i s é g i m e g h a t á r o z á s:** mivel a kvarcnak tömegváltozással járó reakciója nincsen (néha ugyan a DTG görbe jelez a rácsszerkezeti átlakulással egyidejű víz felszabadulást), mennyiségi mérése nagy érzékenységgel felvett DTA görbe csúcs területe, gyakrabban a csúcs intenzitása mérésével és kalibráló egyenessel történő összehasonlítással lehetséges. Ha a mérés zavaró ásványok jelenléte miatt csak a hűlési vagy a második felfűtési görbéből végezhető el, úgy az eléggé hosszadalmas és kevésbé pontos. Optimális körülmények között a mérés pontossága elérheti a  $\pm 1\%$ -ot.

**Krisztobalit** ( $\text{SiO}_2$ ):  $200\text{--}270^\circ\text{C}$  között  $\alpha \longrightarrow \beta$  módosulatváltozás endoterm reakció formájában jelentkezik. A csúcs intenzitása hasonló a kvarc átalakulásához, ezért kimutatására hasonló feltételekre van szükség. Mennyiségi meghatározására nincsenek tapasztalataink.

**Tridimit** ( $\text{SiO}_2$ ):  $100\text{--}180^\circ\text{C}$  között jelentkezik az endoterm módosulatváltozás, melynek intenzitása kisebb, mint a kvarcé, ezért csak különleges esetben, célvizsgálattal mutatható ki.

**Opál** ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ): finomszemcsés kovaválatzat, néha nemkristályos gél. Víz-tartalma  $1\text{--}10\%$  között változik. Termikus görbéin a víz eltávozása jelentkezik  $100\text{--}200^\circ\text{C}$

között. A diagenetikus folyamaton átment opál-cT esetében megjelenhet a krisztobalit, a tridimit vagy a kvarc átalakulását jelző endoterm csúcs is.

**Magnetit** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): termikus görbében két exoterm szakasz jelentkezik:

1.  $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ : a felületi rétegek oxidációjának felel meg, ezért a csúcs mérete a szemcseméret csökkenésével nő;

2.  $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ : a magnetit fő tömege oxidálódik.

Az oxidációs folyamatok tömegnövekedéssel járnak.

$590\text{ }^\circ\text{C}$ -nál igen kis endoterm csúcs jelzi a CURIE-pontot.

**Hematit** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): szeparált hematit nagy érzékenységgel felvett DTA görbében  $675\text{--}680\text{ }^\circ\text{C}$ -nál kicsi reverzibilis csúcs jelzi a CURIE-pontot. A **hidrohematit** a hematitnak finom szemcseméretű változata, mely felületén adszorbeált vizet képes megkötni, s ennek eltávozása a termikus görbék alacsony hőmérsékletű tartományában jelentkezik. A **hematogél** kolloid vasoxid ill. vashidroxid változat, mely bauxitokban szokott megjelenni. Termikus görbében magas hőmérsékleten ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ) exoterm reakció jelzi a kristályos fázissá történő fázisátalakulást. Ez a reakció gyenge sósavas oldásra eltűnik a felvételtől.

A **piroluzit** termikus reakcióit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

(Irodalom: GRASSELLY GY. – KLIVÉNYI E. 1956, 1957, KASTNER M. et al. 1977, PASHKEVICH L. A. 1975, SCHMIDT E. R. – VERMAAS F. H. S. 1957, WOLSKA E. 1981.)

2. táblázat

A piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) termikus reakciói

	625–725 °C	950–1050 °C
DTA	endoterm	endoterm
DTG	tömegcsökkenés	tömegcsökkenés
reakció	$2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$
sztoichiometriai faktor	10,8	32,6



## HIDROXIDOK ÉS OXIHIDROXIDOK

Ez a csoport termoanalitikai eszközökkel jól vizsgálható. Az ásványok termikusan aktívak, kifejezett endoterm vízvesztési reakcióik vannak, melyek alacsony hőmérsékleten mennek végbe és görbéik általában egyszerűek.

## a) Hidroxidok

A fő hidroxid-ásványok termikus jellemzőit a 3. táblázatban foglaljuk össze.

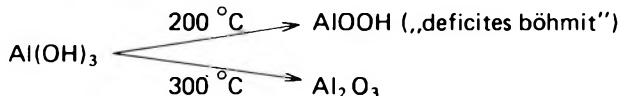
3. táblázat

Hidroxid-ásványok termikus reakciói

	Termikus reakció	Hőmérséklet °C	Sztöchiometriai faktor
Sassolin	$2\text{B}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	155–160	3,43
Pirochroit	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	210	4,94
Gibbsit	$2\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	300–340	2,89
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	350–450	3,24
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	480–620	4,12

(Természetesen, mint minden bomlási reakcióra, ezekre is érvényes az ásvány mennyiségének és csúcshőmérsékletének összefüggése).

A felsoroltak közül a gibbsit bomlása külön említést érdemel. Mesterséges gibbsitek bomlásánál tapasztalták, hogy a gibbsit bomlási tartományában 2 lépcsős reakció zajlik 2 eltérő bomlási termékkel:



A keletkezett „deficites böhmít” a böhmít 470–540 °C-os bomlási reakciójával egyidejűleg bomlik tovább. Később kimutatták, hogy a természetes gibbsiteknek is van-

nak ilyen változatai. Ilyenkor a gibbsit termogörbájén 3 endoterm csúcs van 210 °C, 300 °C és 500–540 °C-nál.

A kétféle gibbsit-típus röntgendiffrakciós görbájén nincs különbség. A változatok elkülönítésének egyrészt genetikai jelentősége van, másrészt a mennyiségi meghatározásnál van szerepe. Mivel a gibbsit bomlása nem mindig zajlik sztöchiometrikusan a táblázatban jelzett hőmérséklettartományban, különböző kutatók, különböző megfontolások alapján arra az eredményre jutottak, hogy akkor kapták a legmegfelelőbb értéket, ha a fő bomlási reakciónál 2,75 mol H<sub>2</sub>O eltávozásával számoltak és a maradék 0,25 mol H<sub>2</sub>O eltávozását a böhmít bomlási lépcsőnél vették figyelembe. A *tapasztalati javítófaktor* így 3,15.

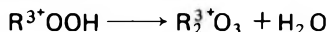
Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termékek között is végbemennek rácsszerkezeti átalakulások, melyeket kis exoterm csúcs jelezhet irodalmi adatok szerint 850 °C, 950 °C és 1040 °C körül.

E csoporthoz tartozik a gibbsittel rokon szerkezetű **litioforit** [(Al, Li) (OH)<sub>2</sub> · MnO<sub>2</sub>], melynek OH csoportja 450–500 °C tartományban távozik az ásványból. *Sztöchiometriai faktor* = 7,11–8,22.

(*Irodalom*: BÁRDOSSY GY. 1970, ERDEY L. – PAULIK F. 1963, FLEISCHER M. – FAUST G. T. 1963, WILSON M. J. et al. 1970.)

#### b) Oxihidroxidok

A csoportra jellemző fő bomlási reakció:



Ez a különböző ásványoknál az alábbi hőmérséklet-tartományban megy végbe:

4. táblázat

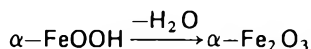
**Vas-, mangán- és alumínium-oxihidroxidok termikus bomlási adatai**

	Hőmérséklet (°C)	Sztöchiometriai faktor
Lepidokrokrit (γ-FeOOH)	300–370	9,9
Goethit (α-FeOOH)	330–420	
Manganit (γ-MnOOH)	350–400	9,8
Böhmít (γ-AlOOH)	550–600	6,6
Diaszpor (α-AlOOH)	500–600	

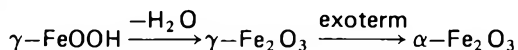
A **vasoxihidroxidok** megadott termikus bomlási hőmérséklete a jól kristályos min-tákra vonatkozik. A kristályossági fok és a szemcseméret a reakció hőmérsékletét erősen befolyásolhatja, ezért az 190 °C-ig is lecsökkenhet.

Így a termikus bomlás vizsgálata alapján általában nehéz eldönteni, hogy mintánk lepidokrokrit vagy goethit módosulatot tartalmaz-e. 20%-nál nagyobb limonittartalom esetén a goethit és lepidokrokrit bomlási lépcsője elválik egymástól és dupla csúcs jelent-

kezik a DTA-görbén. A DTG-görbén ez a jelenség már <20% limonittartalom esetén is észlelhető. Támpontot nyújthat az a jelenség is, hogy a goethitből közvetlenül  $\alpha$ -hematit keletkezik,



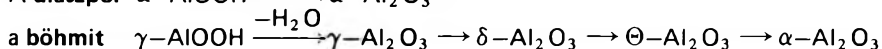
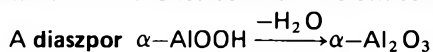
míg a lepidokrokittól először  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mely később (>400 °C) exoterm folyamat során alakul  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -á:



Gyakori, hogy az endoterm és exoterm csúcs átfedi egymást.

A **manganit** 380 °C-os dehidroxilációjának  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -terméke 950–980 °C-nál tovább változik hausmannitá ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) endoterm reakció és tömegcsökkenés kíséretében. Ennek a reakciónak az ásványra vonatkozó *sztoichiometriai faktora* = 30,3.

Az **alumíniumhidroxid** ásványmódosulatok megkülönböztetése termikus mód-szerekkel a közel azonos bomláshőmérséklet miatt általában nehézségekbe ütközik.



átalakuláson megy keresztül. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termékek rácsszerkezeti átalakulásai kis exoterm reakciók formájában igen érzékeny galvanométer-állás mellett észlelhetők.

Újabb vizsgálatok szerint a diaszpornak is van egy jól és egy rosszul kristályosodott változata, melyeket eltérő bomlási hőmérséklet jellemez. Tapasztalataink szerint hazai bauxitjainkban is a böhmittől alacsonyabb bomlási hőmérséklettel jelentkező diaszpor az általános.

**Vashidroxid-gél:** mivel a limonit eredetileg gél alakban keletkezik, és vízvesztés foly-tán részben vagy egészben átkristályosodik, előfordulhat, hogy a természetes mintában is találkozunk vashidroxid-géllel. Mesterséges vashidroxid-gélek tapasztalatai alapján a ter-mikus görbén a nagy endoterm csúcstól, amely az adszorbeált nedvesség eltávolításának tulajdonítható, éles exoterm csúcs követi, melynek hőmérséklete a kicsapódáskori oldat pH-jától függ. A pH növekedésével nő az exoterm csúcs hőmérséklete és szélesedik a csúcs.

Alumínium-hidroxid-gél: **alumogél** (sporigel)  $\text{AlOOH} + n\text{H}_2\text{O}$  bauxitokban gyakori komponens. Termikus görbéje szerint az adszorbeált nedvesség eltávolítása 100–150 °C között történik nagy endoterm reakció formájában, melyet egy széles endoterm csúcs követ 400–500 °C tartományban.

(Irodalom: GOUT R. – JOUBERTHIE P. 1976.)

## SZILIKÁTOK

A szilikát-szerkezetek általában igen stabilak, ezért jelentős részük csak 1500 °C-ig működő termoanalitikai berendezéssel vizsgálható, rácsszerkezeti átalakulásaiak ugyanis, sőt egyes OH-csoportot tartalmazó szilikátoknál a szerkezeti OH eltávózása is, 1000 °C-nál magasabb hőmérsékleten jelentkeznek (pl. topáz, vezuvián, hidrogránátok; utóbbiaknál az SiO<sub>4</sub> helyén OH helyettesítések lehetnek).

### a) Nezoszilikátok

Ebből a szilikát-alosztályból csak néhány ásvány: pl. **zoizit** (Ca<sub>2</sub> Al<sub>3</sub> [O·OH·SiO<sub>4</sub>·Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]), **epidot** (Ca<sub>2</sub> /Al, Fe/ Al<sub>2</sub> [O·OH·SiO<sub>4</sub>·Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]) ad termikus reakciót a szerkezeti-OH víz eltávózása miatt kb 1000 °C-on; a **zunyit** (Al<sub>12</sub>[AlO<sub>4</sub>(OH, F)<sub>18</sub>·(Cl·Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>)]) és F-ban gazdagabb változata, a **dillnit**, OH-tartalmát 750–850 °C között veszíti el.

### b) Szoroszilikátok

Az előző alosztályhoz hasonlóan kevés ásvány szolgáltat termikus reakciókat. A **hemimorfit** (Zn<sub>4</sub> [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) termikus adatait az 5. táblázatban foglaltuk össze.

(Irodalom: TAYLOR H. F. W. 1962.)

5. táblázat

A hemimorfit jellemző termikus adatai

	470 °C	660–740 °C	850–970 °C
DTA	endoterm (lapos)	endoterm (éles)	exoterm
DTG	tömegvesztés	tömegvesztés	–
reakció	vízvesztés	OH-eltávózás	willemit-képződés
sztoichiometriai faktor	26,78	26,78	

**Turmalin**  $[(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Li}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+} \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6 [\text{B}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{27} (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4]]$ : a szerkezeti víz és  $\text{B}_2\text{O}_3$  940–1000 °C körül távozik el és az ásvány egyidejűleg részlegesen megolvad. Nagyon sok turmalin termoanalitikai felvételén egyéb csúcst is észlelünk, melyek valószínűleg szennyezésektől származnak.

### c) Inoszilikátok

Az inoszilikátok közül a **piroxének** 1000 °C alatt nem adnak termikus reakciókat. Az **amfibolok** (általánosképlet:  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{0-3} [(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti})_{5-7} (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{22} (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2]$ ) szerkezetében viszont OH-csoportok is vannak, melyek 1000 °C körül (925–1125 °C) távoznak el a szerkezetből, endoterm reakció kíséretében, és az ásvány ilyenkor piroxénné alakul. Az OH-csoport eltávozásának hőmérséklete függ attól, hogy az OH milyen kationhoz kapcsolódik közvetlenül, ezen belül is főleg a  $\text{Fe}^{2+}$ –Mg aránynak van bomlási hőmérsékletet befolyásoló hatása. Ezért 1000 °C-ig működő berendezésekkel főleg a Fe-tartalmú amfibolok reakcióját tanulmányozhatjuk.

Az amfibolok termikus görbéjén a bomlási folyamatot megelőzve egyéb reakciók is jelentkeznek. Elsősorban a magasabb  $\text{Fe}^{2+}$ -tartalmú mintáknál oxidáció okoz exoterm reakciót. A minták zöme ugyancsak megolvad hevítés közben.

(*Nezo-, szoro-, inoszilikátok irodalma*: FREEMAN A. G. 1966, HEFLIK W. – ZABINSKI W. 1969, KONTA J.– MRAZ L. 1961, PETERS T. J. 1963, SELMECZI B. 1971.)

### d) Filloszilikátok

A rétegszilikátok csoportja a termoanalitikai vizsgálatok klasszikus képviselője. Ennek két oka is van: egyrészt általában jelentős számú termikus reakcióval rendelkeznek, másrészt finom szemcseméretük miatt csak műszeres analitikai eljárásokkal tanulmányozhatók.

A **rétegszilikátok** termoanalitikai tulajdonságait éppúgy a pirofillit és a talk reakcióiból vezethetjük le, mint szerkezetüket. A trioktaédes talk, melyben minden oktaédes magpozíciót Mg tölt be ( $N_A$  típusú oktaédes réteg), a kationok egyenletesebb eloszlása következtében stabilabb szerkezet a dioktaédes pirofillitnél ( $V_C$  típusú réteg), melyben üres oktaéder magpozíciók is vannak, ezért az OH-csoport is kb. 300 °C-kal magasabb hőmérsékleten távozik a talkból, mint a pirofillitből.

### 6. táblázat

Rétegszilikátok termikus adatai

	Az OH-csoport eltávozásának hőmérséklete	Sztöchiometriai faktor
Pirofillit	620–680 °C	20,00
Talk	930–990 °C	21,05

**Megjegyzés:** Egyes pirofillit-görbéken két lépcsős dehidroxilációs folyamattal találkozunk. Nincs még tisztázva, hogy a termikus tulajdonságai szerint kétféle pirofillit változat összefüggésben van-e a monoklin és triklin pirofillit módosulattal. A pirofillit mullittá kristályosodása 1100–1200 °C-nál exoterm csúcs formájában zajlik. A talk a vízvesztés után enstatitá alakul.

(Irodalom: ANTON O. 1969, HAYASHI H. et al. 1962, VEDDER W. – WILKINS R. W. T. 1969.)

A tri- és dioktaédeses jelleg és az oktaédeses magpozícióban fellépő helyettesítések a rétegszilikátok egyes csoportjainál a termikus görbék rendszerező alapelveként használhatók. Megállapítható, hogy korreláció van az oktaédeses réteg üres pozícióinak száma és a termikus bomlás hőmérséklete között (V asszociációjú OH bomlási hőmérséklete <I asszociáció <N asszociáció).

### Valódi csillámok

A valódi csillámok jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat

Csillámok termikus adatai

	Az OH-csoport eltávozásának hőmérséklete (°C)	Sztöchiometriai faktor
<i>Dioktaédeses</i>		
Paragonit (Al)*	800–850	21,2
Muszkovit (Al)	820–920	22,1
<i>Trioktaédeses (átmeneti)</i>		
Lepidolit (Li, Al)	~900	
Zinnwaldit (Li, Fe <sup>2+</sup> , Al)	900–950	
<i>Trioktaédeses</i>		
Biotit (Mg, Fe <sup>2+</sup> )	1080–1180	25,8
Flogopit (Mg)	1180–1280	

\*Zárójelben az oktaédeses rétegben levő kationokat jeleztük.

### Kloritok

A kloritok bonyolultabb szerkezetének bonyolultabb termikus görbék felelnek meg. A kloritok DTA görbéjét általában 2 endoterm reakciót követő exoterm reakcióval tudjuk jellemezni. Mindkét endoterm csúcsot a DTG görbén jelentkező tömegvesztés kíséri. A magas hőmérsékleten vagy metamorf ciklusban keletkezett klorit-ásványok esetében az első endoterm csúcs 600–660 °C között jelentkezik, ezt 150–250 °C-kal követi a második endoterm csúcs. Mindkét csúcs hőmérsékletét befolyásolják azonban a talk- és brucit-rétegben levő kation-helyettesítések. Az a tény, hogy az első endoterm csúcshoz tartozó tömegvesztés mindig nagyobb, mint a második endoterm csúcshoz tartozó, arra utal, hogy

az első endoterm csúcs elsősorban a hidroxid (brucit-, alárendelten gibbsit-) rétegben levő OH-csoportok eltávozásának felel meg, míg a második endoterm csúcs uralkodóan a 2:1 rétegekhez kötött OH-k eltávozásából származik. (A brucit-réteghez kapcsolódó OH-csoportok száma kétszerese a talk-réteghez tartozóknak.)

A második endoterm csúcs hőmérséklete kiváló korrelációt mutat a kémiai összetétellel és így nagy segítséget adhat a kloritok termikus görbék alapján történő osztályozásához.

**Magas hőmérsékleten vagy metamorf ciklusban keletkezett kloritok második endoterm csúcsának hőmérséklete:**

Al-klorit (sudaít)	500–530 °C
Fe <sup>2+</sup> -klorit (thüringit, chamosit, delessit)	520–580 °C
Fe–Mg-klorit (Mg : Fe = 1:1) (afrosziderit, pszeudothüringit)	720–730 °C
Mg–Fe-klorit (ripidolit, proklorit)	770–790 °C
Cr-klorit (Cr a tetraédes rétegben) (kotsubeit)	~800 °C
Mg–Fe-klorit (Mg : Fe = 3:2–5:1) (pennin)	810–835 °C
Cr-klorit (Cr az oktaédes rétegben) (kämmererit)	~860 °C
Mg–Fe-klorit (Mg : Fe = 15:1–30:1) (klinoklór, leuchtenbergit)	835–865 °C

A Ni és Mn beépülés a Mg helyére nem befolyásolja jelentősen a kloritok termikus görbéjét, mivel ion-rádiuszai hasonlóak. A tiszta vas-kloritok második endoterm csúcsának hőmérséklete annyira lecsökken, hogy egybeesik az első endoterm csúccsal.

A kloritok termikus görbéjén jelentkező exoterm csúcs olivin- és spinell-képződést jelez. Hőmérséklete szintén összefüggést mutat a klorit kémiai összetételével.

Al-klorit	~900 °C
Mg-klorit	~880 °C
Mg–Fe-klorit	850–870 °C
Fe–Mg-klorit	~830 °C

A tiszta vas-kloritnak nincsen exoterm csúcsa.

Az üledékes kloritoknak nagyobb a rendezetlenségi foka, ezért kisebb a szerkezeti stabilitása, ennek következtében 100–150 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten adják endoterm reakcióikat, mint a nem üledékes kloritok. (Az exoterm csúcs ugyanazon a hőmérsékleten jelentkezik, mint a magmás kloritoknál.) A talajokból és üledékekből származó kloritok leggyakrabban más agyagásványokkal erősen keverték és ezért termoelementáris vizsgálatuk nehézségekre ütközik. Észrevehető különbség van ugyanolyan összetételű, de eltérő szemcseösszetételű kloritok termikus adatai között is. *Sztöchiometriai faktor* = 7–10.

(*Irodalom*: LAMPHAM D. L. 1958, von RAHDEN H. V. R. – von RAHDEN M. J. E. 1972, SHIROZU H. 1962.)

### 1:1 típusú rétegszilikátok

Az 1:1 típusú rétegszilikátok termikus görbéit két fő reakció jellemzi, nagy endoterm csúcs jelzi a dehidroxilációt, exoterm csúcs pedig szerkezeti átrendeződést ill. új

kristályos fázisok keletkezését. Első közelítésben ennél a csoportnál is jól nyomon követhetjük a kémiai összetétel hatását a termikus görbékre.

8. táblázat

## Kaolinit- és szerpentin-félék dehidroxilációs adatai

	Az OH-csoport eltávolításának hőmérséklete
<i>Dioctaéderez szerkezet</i> Kaolinit-félék	500–700 °C
<i>Trioktaéderez szerkezet</i> S z e r p e n t i n - f é l é k	
Fe-szerpentin	400–650 °C
Ni-szerpentin	500–750 °C
Mg-szerpentin	680–820 °C

A vegyi összetétel által megszabott határokon belül az ásványcsoportok szerkezeti változatai is hatással vannak a termikus görbék alakulására. Ezek részletes mérési lehetőségeire a kristályfizikai, kristálykémiai vizsgálatokat tárgyaló fejezetben visszatérünk, most csak az endoterm csúcs hőmérsékletét befolyásoló hatásukat említjük meg.

*Kaolinit-félék*

A kaolinitfélékre vonatkozóan az OH-csoport eltávolását jelző endoterm csúcs hőmérséklete:

halloysit, (10 Å és 7 Å) és kaolinit-M <sub>d</sub> (fireclay)	<560 °C
kaolinit-T <sub>c</sub>	560–600 °C
kaolinit-6M (nakrit) és kaolinit-2M (dickit)	600–700 °C

Jellegzetes továbbá, hogy a fireclay esetében kevesebb, a halloysit esetében 4 molekula víz épül be a rétegek közé, melynek eltávolása a termikus görbék alacsony hőmérsékletű tartományában jelentkeznek. Ugyancsak jellegzetes a kaolinit-T<sub>c</sub> esetében az exoterm csúcs előtt közvetlenül megjelenő endoterm hajlat.

*Szerpentin-félék*

A szerpentinásványok esetében a Mg-szerpentinek közül a krizotil és antigorit termikus görbéit lehet egymástól jól megkülönböztetni.

Az OH-csoport eltávolását jelző endoterm csúcs hőmérséklete:

krizotil	640–730 °C
antigorit	780–820 °C

A lizardit termikus görbéje a krizotiltól nehezen választható el, de feltételezik, hogy amikor a nagy endoterm csúcs alacsony hőmérsékletű ágán inflexió mutatkozik, lizardit



van a mintában, és ennek oka, hogy lizardit esetében az OH-vesztési és szerkezet-szétválasztási folyamat szétválík egymástól.

A kloritokhoz hasonlóan a dioktaédes és trioktaédes 1:1 ásványok exoterm csúcsa is más hőmérsékleti tartományban jelentkezik. A kaolinit-félék éles exoterm csúcsa 950–1000 °C tartományban van és a mullitosodást megelőző szerkezet-átrendeződést és spinell-kristályosodást jelez. A Mg-serpentin-ásványok esetében az exoterm csúcs 800–840 °C tartományban jelentkezik és forsteritté váló átkristályosodást jelez. Az antigorit esetében a csúcs gyakran nem észlelhető, mert beleolvad az endoterm reakcióba, vagy méretében kisebb, mint a krizotilé. A vas-serpentinek exoterm hőreakciója ~650 °C-nál van.

M e n n y i s é g i m e g h a t á r o z á s az OH-eltávozását jelző TG lépcső alapján történik.

	Sztöchiometriai faktor:
Kaolinit-félék	7,17
Mg-serpentinásványok	7,69

(Irodalom: BASTA E. Z. – ABDEL KADER Z. 1969, VENIALE F. 1962.)

### Agyagsillámok

Az agyagsillámok szerkezete a valódi csillámokétól lényegileg abban különbözik, hogy kevesebb rétegeközi kationt tartalmaznak, ennek következtében gyengébb a rétegek közötti összetartás, kisebb a szabályosság a rétegek egymásra következésében. A rétegek közé ugyanakkor víz adszorbeálódik. Az agyagsillámoknál éppúgy, mint a valódi csillámoknál, vannak dioktaédes és trioktaédes változatok, utóbbiak azonban ritkák. A rendezetlenebb szerkezet következtében az ugyanolyan kémiai összetételű valódi csillámoknak megfelelő agyagsillám OH-vesztése jóval alacsonyabb hőmérsékleten következik be.

#### 9. táblázat

##### Agyagsillámok dehidroxilációs adatai

	Az OH-eltávozás hőmérséklete °C
<i>Dioktaédes</i> illit (Al)	~550
<i>Di-trioktaédes</i> glaukonit, szeladonit (Fe <sup>3+</sup> , Al, Fe <sup>2+</sup> , Mg)	~550
<i>Trioktaédes</i> Mg-illit	~860

Az illit és glaukonit termikus bomlása között azért nem észlelünk lényeges hőmérsékleti különbséget, mert a vasnak mind 2, mind 3 értékű változatában lényeges hő-

mérséklet-csökkentő szerepe van az Al-hoz ill. Mg-hoz képest, ugyanakkor a trioktaédeser jelet adó 2 értékű kationok hőmérséklet-növelő hatása kompenzálódik.

Az agyagsillámok rétegek közé beépült vize alacsony hőmérsékleten endoterm csúcs kíséretében távozik a mintákból. A rétegek közötti víz mennyisége kb. 4%-ot érhet el.

~900 °C-nál endoterm–exoterm csúcsrendszer mutatkozik, melynek exoterm komponense a spinell-képződést képviseli. Az endoterm–exoterm inverzió nem jelentkezik, ha a dioktaédeser agyagsillámban nincs Mg- és Fe-helyettesítés.

A hidromuszkovit összetétele a muszkovit és az illit között van (K- és víztartalom stb.). Termikus görbéje is átmenet a kettő között. OH-vesztése 620–660 °C között jelentkezik, esetenként két lépcsős. Elkülönítésükre a differenciális hőelemzés a legalkalmasabb módszer. Az illitre vonatkozó *sztoichiometriai faktor* = 21–22 a rácsszerkezeti OH-vesztésre vonatkozóan. Az ezzel végzett mennyiségi meghatározások a tapasztalatok szerint rendszerint csak tájékoztató jellegűnek tekinthetők. Zavartalan esetben a rétegek közötti víztartalom alapján is végezhetünk mennyiségi becslést azon az alapon, hogy az illitek rétegek közötti víztartalma ~4%.

(Irodalom: ERDÉLYI J. et al. 1957.)

### Szektitek

A szektit típusú agyagásványok legfontosabb és csoportosításukra is alkalmas termikus reakciója az oktaédeser réteghez tartozó rácsvíz eltávozásától származik (ld. 10. táblázat).

10. táblázat

Szektit-félék összetétele és dehidroxilációs adatai

	Oktaédeser koordinációjú kation	Az OH-vesztés hőmérséklete °C
<i>Dioktaédeser szerkezetek</i>		
Volkonszkoit	Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	390–470
Nontronit	Fe <sup>3+</sup>	400–500
Beidellit	Al	550–600
Montmorillonit	Al (~4/5) Mg(~1/5)	~700
<i>Trioktaédeser szerkezetek</i>		
Sauconit	Zn (Mg, Al, Fe <sup>3+</sup> )	700–750
Hectorit	Mg, Li	850–900
Szaponit	Mg	850–900

A fenti sorozatból a leggyakrabban előforduló montmorillonit ásványról van a legtöbb vizsgálati tapasztalat. Ez azt mutatja, hogy az előbbieken felvázolt ideális képtől a montmorillonit OH-eltávozása igen gyakran eltér. Az irodalomban abnormálisnak vagy degradáltak nevezett montmorillonitok, melyek a természetben jóval gyakoribbak, mint

a normális változatok, vagy két lépcsőben vesztek el rácsvizüket 550 és 650 °C-nál két kis endoterm csúcs kíséretében, vagy vízvesztésük 550 °C-nál egy csúcs ill. lépcső formájában történik. A normális és abnormalis változat szerkezeti okai nem tisztázottak: feltételezhető, hogy az oktaéderes rétegben való kötődés jellege eltérő. Saját tapasztalatunk szerint már a csillámoknál ill. kloritoknál vázolt jelenséghez hasonlóan a montmorillonitoknál is stabilabb szerkezetet képviselnek az autigén keletkezésűek, és rendezetlenebb és ennek következtében kevésbé stabilak az üledékes ill. a talajokban található montmorillonitok. Bár röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján egyértelműen nem lehet elkülöníteni a kétféle termikus viselkedésű montmorillonitot, ugyancsak saját mérési tapasztalatok szerint a degradált montmorillonitok bázisreflexiója rendezetlenségre utalóan szélesebb a normális montmorillonitokénál.

Érdekes jelenség, hogy ha normális montmorillonitot rehidroxilálunk, az új dehidroxilációs csúcs 500–550 °C tartományban jelentkezik, tehát a degradált montmorillonitnak megfelelő tartományban.

A szmektitiek termikus görbéinek másik jellegzetes tartománya 100–300 °C között a felületen adszorbeált ill. a rétegek közti térben levő vizek eltávovása. Ennek a csúcsrendszernek a tanulmányozása értékes információkat szolgáltat a rétegek közti tér tulajdonságaira vonatkozóan. A szmektitiek rácsszerkezetében ugyanis mind a tetraéderes réteg Si-ját, mind az oktaéderes réteg Al-ját ill. Mg-ját helyettesíthetik különféle kationok, melyek töltéskiegyenlítetlenséget eredményeznek. Ennek kompenzálására a szmektit rétegei közé aktív és inaktív (cserélhető és nem cserélhető) kationokat épít be. Ezek a kationok saját hidrátburkot tudnak létrehozni. A kation hidrátburkát rendszerint nagyobb erővel köti, mint a réteg a rétegek közti (közvetlenül a síkhálóra vagy közvetve a második, harmadik rétegeként adszorbeált) vizet. A kétféle víz elkülönül e termikus felvételeken (különösen jól a DTG-görbéken). Komplex dupla vagy tripla csúcsok kétértékű vagy Li rétegek közti kation esetében jelentkeznek, ezeknek nagyobb a hidratációs energiájuk. Természetes minták esetében elsősorban a Ca- és Na-montmorillonitok elkülönítésének van jelentősége.

A magas hőmérsékletű csúcsrendszer további információkat nyújt a szmektitiek rácsszerkezetére vonatkozóan. A csúcsrendszer endoterm komponense a szerkezet szétesését és az ionok átrendeződését jelzi, az exoterm csúcs pedig új fázisok kialakulását. A folyamatok valamivel alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeznek, mint az agyagcsillámoknál.

A dioktaéderes montmorillonitok oktaéderes és tetraéderes rétegei összetétele alapján két, egymástól élesen elváló típusra bonthatók:

Helyettesítés	Wyoming-típus	Cheto-típus
Si → Al	5–15%	5%
Al → Mg	5–10%	25–35%
Al + Mg <sup>VI</sup> → Fe	5–15%	5%

A kétféle típus termikus görbéik magas hőmérsékletű tartománya alapján is jól elkülöníthető egymástól. A wyoming-típusú montmorillonit esetében a magas hőmérsékletű endoterm csúcs folyamatosan megy át exotermbe, míg a cheto-típusú montmorillonitok-

nál az endoterm és exoterm csúcs között plató alakul ki. A trioktaéderes változatok exoterm csúcsa élesebb.

A montmorillonit szerkezeti-víz tartalma 5%, ennek alapján a *sztochiometriai faktor* = 20. A TG görbe alapján történő mennyiségi meghatározás csak félkvantitatívnak tekinthető. A mennyiségi meghatározási módszerek között már ismertettünk egyéb, duzzadó agyagásványokra alkalmas meghatározási módszert, melynél etilénlikolos kezelés alapján lehet mennyiségi következtetéseket levonni.

Érdemes megemlíteni, hogy kezelési eljárások a montmorillonit sor tagjainak azonosítására is alkalmazhatók. Piperidinnel kezelt mintáknál levegő atmoszférában készített felvételeken a montmorillonit esetében 700 °C-nál, a beidellit esetében 600 °C-nál, a nontronit esetében pedig 400–500 °C között mutatkozik exoterm csúcs.

(*Irodalom*: GRIM R. E. – KULBICKI G. 1961, TRAUTH N. – LUCAS J. 1968, WIEGMANN J. et al. 1966.)

### Vermikulitok

Rácsszerkezetükből következik, hogy termikus tulajdonságaik is hasonlóak a szmektitekéhez. A fő különbség a két csoport között, hogy a szmektitek főleg dioktaéderesek, míg a vermikulitok főleg trioktaéderesek. Ha a Mg-ot  $Fe^{3+}$ , vagy Al helyettesíti, a vermikulit di-trioktaéderes.

Minthogy a vermikulitokban, mind a tetraéderes, mind az oktaéderes kationhelyeken többféle helyettesítés lehetséges, a rács töltéshiányát réteg közötti kation – jelentős mennyiségű vízmolekula kíséretében – egyenlíti ki.

Az alacsony hőmérsékletű endoterm csúcs a vermikulitoknál kifejezettebb és élesebb, mint a szmektitekénél. A természetes vermikulit termikus görbéjén egészen kis endoterm hajlat jelzi a tapadó nedvesség, nagy endoterm csúcs a rétegek közötti adszorbeált víz, majd egy harmadik a kicserélhető kationokhoz kötött víz eltávozását. Az utóbbi két folyamat elkülönülése élesebb, mint a szmektitekénél. A vermikulitok esetében gyakran önálló csúcspot eredményez a kation vízburkának eltávozása, míg a montmorillonit-félék esetében a rétegek közötti víz eltávozását jelző nagy csúcson inflexió formájában jelenik meg.

A vermikulit rácsszerkezeti víze 800 °C körül távozik, endoterm csúcs kíséretében. (Ez kb. azonos a trioktaéderes szmektitekével.)

Az ezt követő exoterm csúcs, mely valószínűleg ensztatit-képződést jelez, fontos mérőszáma a vermikulit dioktaéderes arányának, továbbá utal a helyettesítés jellegére. A normális trioktaéderes vermikulit csúcshőmérséklete 830–850 °C-nál van. Al-helyettesítés csökkenti, Fe-helyettesítés növeli az exoterm csúcs hőmérsékletét.

### Kevert szerkezetű agyagásványok

A kevert szerkezetű rétegszilikátokat két kritérium alapján szokták jellemezni: 1. a különböző típusú rétegek aránya; 2. a rétegek egymásra következésének rendje.

A rétegek egymásra következése alapján a kevert szerkezetű ásványokat három csoportba osztjuk: a) teljesen szabályosan rendezett; b) teljesen véletlenszerűen rendezett; c) részben rendezetlen típus.

E sematikus beosztáson belül igen komplex variációs lehetőségek fordulhatnak elő.

A kevert szerkezetű agyagásványok közül termikus vizsgálatokra főleg illit-montmorillonit és klorit-montmorillonit szerkezetek esetében került sor. Közülük is elsősorban a rendezetlen szerkezeteket vizsgálták.

Megállapítható volt, hogy a kevert szerkezetű ásványok termoanalitikai vizsgálata és azonosítása sok nehézséget rejt magában. Azt találták, hogy a kevert szerkezetek termikus görbéi eltérnek a komponensek monomineralikus ásványaiból készített mesterséges keverékek termikus görbéitől. A kevert rétegű szerkezetek csúcshőmérsékletei általában a komponenseké között fekszik. További megfigyelés, hogy a rendezetlen szerkezetek DTA csúcsai kisebb  $\Delta T$  értékűek és lekerekítettebbek, mint komponenseiké.

Érdekes megfigyelés, hogy az „a” érték, mely az exoterm csúcs és az azt közvetlenül megelőző, a szerkezet szétesését jelző endoterm csúcs közötti intervallum, a szabályosan rendezett kevert szerkezetek esetében kisebb, mint az alkotó komponenseké, a rendezetlen szerkezeteknél viszont ez az érték nagyobb.

Kevert szerkezetű agyagásványok vizsgálata területén várhatóan még vannak feláttératlan termoanalitikai vonatkozású lehetőségek.

(Irodalom: BRADLEY W. F. — WEAWER C. E. 1956, KODAMA H. 1966, WIEWIORA A. — SZPILA K. 1975.)

### Különleges agyagásványok

*Paligorszkít-félék:* szerkezetük átmenet az inoszilikátok és filloszilikátok között. Szerkezetükben a víz háromféle kötésben van jelen: zeolitos víz, kötött víz és szerkezeti OH-csoportok formájában. A paligorszkít  $(\text{Mg, Al})_2 [(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és szepiolit  $(\text{Mg}_4 [(\text{H}_2\text{O})_2 (\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  termikus görbéin megjelenő tömegvesztéssel járó három endoterm reakció első közelítésben a három féle vízkötésnek felel meg. A súlyvesztési arányok azonban arra utalnak, hogy az egyes vízvesztési folyamatok bizonyos mértékig átfedik egymást. Az agyagásványok más csoportjaihoz hasonlóan magas hőmérsékletű endoterm–exoterm csúcspárral fejeződnek be az  $1000^\circ\text{C}$ -ig felvett ásványok termikus görbéi. A szepiolit görbéin ezek a csúcsok általában kifejezettebbek. A reakció végterméke uralkodóan enstatit.

**Paligorszkít-félék termikus görbéinek sematikus értelmezése:**

- |  |            |
|--|------------|
| I. endoterm csúcs: zeolitosan kötött víz eltávozása                  | 100–180 °C |
| II. endoterm csúcs: kötött víz eltávozása                            | 200–280 °C |
| III. endoterm csúcs: szerkezeti OH-csoport eltávozása                | 300–600 °C |
| IV. endoterm } csúcspár szerkezeti átrendeződés és enstatit-képződés |            |
| V. endoterm }  |            |

A termikus görbéket a szerkezetben lehetséges Fe-helyettesítések is befolyásolhatják.

**Apofillit** ( $\text{KCa}_4 [(\text{F}, \text{OH}) \text{Si}_8 \text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Termikus görbében 2 nagy endoterm reakció során távozik el a víztartalom. Az első csúcs hőmérséklete  $300^\circ\text{C}$ , a tömegvesztés 4 mól  $\text{H}_2\text{O}$  eltávozásának felel meg, a második reakció hőmérséklete  $420^\circ\text{C}$ , melynél 4,5 mól  $\text{H}_2\text{O}$ -nek megfelelő tömegvesztés mérhető. Ennek megfelelően valószínű, hogy a szerkezeti OH is itt szabadul fel. *Sztöchiometriai faktor* = 1. vízvesztési lépcsőnél = 12,57; 2. vízvesztési lépcsőnél = 11,17.  $800^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten exoterm reakció észlelhető.

(*Irodalom*: MAHKHMUDOV S. A. 1962.)

**Prehnit** ( $\text{Ca}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ ). Szerkezetéből az OH-csoport  $780\text{--}870^\circ\text{C}$  körül távozik. Ezt  $\sim 1000^\circ\text{C}$ -nál exoterm reakció követi. *Sztöchiometriai faktor* (a vízvesztés alapján) = 22,9.

**Krizokolla** ( $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Újabb kutatások szerint szerkezete az agyagásványokéval rokon (halloysit). Termikus görbéin az alábbi reakciók jelentkeznek (11. táblázat).

11. táblázat

A krizokolla termikus átalakulásai

	$60\text{--}120^\circ\text{C}$	$660\text{--}730^\circ\text{C}$	$930\text{--}970^\circ\text{C}$	$1030\text{--}1090^\circ\text{C}$
DTA	endoterm	exoterm	exoterm	endoterm
DTG	tömegcsökkenés	—	—	tömegcsökkenés
reakció	víz eltávozás	rézoxid kikristályosodás?	kvarc, krisztobalit képződés	$\text{CuO} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$

(*Irodalom*: CHUKHROV F. V. et al. 1968.)

**Allofán** ( $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ; amorf Al-hidroszilikát). Termikus görbéi jellegzetesek.  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ -nál távozik el a nedvesség.  $1000^\circ\text{C}$ -nál éles exoterm reakció jelentkezik, mely valószínűleg kristályos fázis kialakulását jelzi. Montmorillonit jelenlétében bizonytalan a kimutatása, elválasztásukra a piperidines kezelés nyújt lehetőséget. A piperidinnel kezelt allofán oxigén jelenlétében két exoterm reakciót szolgáltat  $250\text{--}300$  és  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ -nál.

#### e) Tektoszilikátok

A földpátok és földpátpótlók termikus görbéin esetenként módosulatváltozást jelző endoterm reakciók jelennek meg. Legjellegzetesebb a leucit ( $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ )  $625^\circ\text{C}$ -nál jelentkező reverzibilis módosulat-változási reakciója.

#### Zeolit-csoport

A zeolitok az állványszilikátok termoanalitikailag általában jól vizsgálható csoportját képviselik. Legjellemzőbb reakcióik víztartalmuk hevítés hatására történő eltávozása. A víz a zeolitok szerkezetében kétféle kötésben van jelen. A víztartalom egy része a rác-

szerkezet üregeiben, csatornáiban adszorptíve kötött, hevítés hatására folyamatosan távozik, anélkül, hogy a rács megváltoznék. A víztartalom másik része szerkezetileg kötött kristályvíz, amely jól definiálható hőmérsékleten távozik, és rendszerint a kristályszerkezet megváltozása kíséri. 1000 °C tartományban a zeolitok földpáttá vagy földpátpótlóvá alakulnak (kivéve a klinoptilolitot, amely ebben a hőfoktartományban amorf).

**Nátrolit** ( $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Vize kristályvízszerűen kötött, ezért határozott hőmérséklettartományban távozik 400–450 °C-nál endoterm reakció kíséretében. A reakcióhoz tartozó tömegvesztés alapján a *sztoichiometriai faktor* = 10,5.

**Skolecit** ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Vízét 3 lépcsőben veszti el.

1. 250–310 °C: ~1 mól víz távozik és wairakit + anortit képződik;
2. 460–500 °C: ~1 mól kristályvíz eltávazása, anortit +  $\text{SiO}_2$  képződik;
3. 560–570 °C: kicsi endoterm. A tömegvesztés 900 °C-ig folyamatos, ~1 mól  $\text{H}_2\text{O}$  távozik el („gél-víz”);

1100 °C: exoterm reakció mutatkozik, s a jelenlevő fázis anortit. A *sztoichiometriai faktor* = 7,3.

**Mezolit** ( $\text{Ca}_2\text{Na}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). A nátrolit és a skolecit elegykristálya. Víz-tartalmát szintén 3 lépcsőben veszti el.

1. 310–340 °C (kettős csúcs): ~4 mól (valószínűleg Ca-hoz kötődő)  $\text{H}_2\text{O}$  eltávazása;
2. 410–440 °C: ~2 mól (valószínűleg Na-hoz kötődő)  $\text{H}_2\text{O}$  eltávazása;
3. ~520 °C: endoterm reakció, melytől kb. 800 °C-ig folyamatos vízvesztés (~2 mól) mutatkozik („gél-víz”);

1040–1100 °C: exoterm reakció bytownit kikristályosodást jelez.

**Thomsonit** ( $\text{Ca}_2\text{Na}[\text{Al}_2(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_{10}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Termikus görbében 5 endoterm effektus formájában követhető nyomon a víztartalom eltávazása.

1. 230–260 °C: ~1 1/2 mól  $\text{H}_2\text{O}$
  2. ~400 °C: ~2 mól  $\text{H}_2\text{O}$
  3. ~480 °C: ~1/2 mól  $\text{H}_2\text{O}$
- } uralkodóan kristályvízszerű, alárendelten zeolitos kötésű;
4. ~550 °C: ~2 mól  $\text{H}_2\text{O}$ : legintenzívebb DTA csúcs;
  5. ~730 °C: minimális tömegvesztés kíséretében;

~1030 °C: exoterm reakció anortittá és nefelinné alakulást jelez.

**Heulandit** ( $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Vízének jelentős része zeolitos kötésű. A víz eltávazása 3 lépcsőben történik.

1. 220–240 °C: ~4 mól  $\text{H}_2\text{O}$  távozik, wairakit és kvarc fázis keletkezik;
2. 400–420 °C: ~1 mól  $\text{H}_2\text{O}$  távozik, anortit és kvarc fázis mutatkozik;
3. 520 °C körül hajlat: 750 °C-ig folyamatos vízvesztés, a szerkezet amorf;

magas hőmérsékleten az amorf fázisból bytownit kristályosodik ki. *Sztoichiometriai faktor* = 6,4.

**Klinoptilolit**. Víz-tartalma főleg zeolitosan kötött víz, mely széles, alacsony hőmérsékletű endoterm hőeffektus kíséretében folyamatosan távozik. Eközben a szerkezetében nem történik változás. Mivel a heulandit és a klinoptilolit röntgendiffraktogramja nagyon hasonló, elkülönítési lehetőséget szolgáltat, hogy kb. 400 °C-ra hevített minta már nem

mutat heulandit-reflexiókat, a klinoptilolit sávjai viszont még 700 °C-nál is stabilan jelentkeznek. *Sztöchiometriai faktor* azonos a heulanditéval.

**Dezmin** ((Ca, Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>) [Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>] · 7H<sub>2</sub>O). Víztartalmának jelentős része széles hőmérséklet intervallumú, aszimmetrikus, két maximumú endoterm reakció kíséretében távozik el 450–470 °C között. A két maximum kb. 250 és 330 °C-nál jelentkezik. Jellegzetes a kb. 500 °C-nál kialakuló exoterm reakció, mellyel párhuzamosan kis tömegvesztés is mutatkozik. A szerkezet a víz eltávozásával röntgenamorffá válik, majd magas hőmérsékleten anortit kristályosodik ki. *Sztöchiometriai faktor* = 5,7.

**Epistilbit** (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] · 5H<sub>2</sub>O). Termikus görbéi nagyon hasonlítanak a dezminéhez.

**Analcim** (Na [AlSi<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] · H<sub>2</sub>O). Rendszertanilag vagy a földpátpótlókhöz vagy a zeolitokhoz szokták sorolni. 1 molekula vizét 1 lépcsőben (néha két maximumos folyamatban) 300–450 °C között veszíti el. *Sztöchiometriai faktor* = 12,2.

**Phillipsit** ((1/2Ca, Na, K)<sub>3</sub> [Al<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>] · 6H<sub>2</sub>O). Termikus görbéin jelentkező reakciók az alábbi folyamatoknak felelnek meg:

1. 150 °C-nál nem kifejezett endoterm reakció kíséretében 3 mól zeolitvíz eltávozása;
  2. kifejezett kettős endoterm reakció,
    - első maximuma ~250 °C-nál: ~2 mól kristályvíz eltávozása,
    - második maximuma ~325 °C-nál ~1/2 mól kristályvíz eltávozása,
  3. endoterm reakció 350–400 °C-nál: további ~1/2 mól víz távozik és a szerkezet röntgenamorffá válik.
- 1000 °C-ra hevített anyagnál anortit, kalszilít, nefelin és röntgenamorffá fázis mutatkozik.

**Harmotom** (Ba[Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>] · 6H<sub>2</sub>O). Termikus görbéi és vízvesztési lépcsői hasonlóak a phillipsitéhez. A szerkezet-átalakulás exoterm reakció formájában jelentkezik. Végtermékei: bytownit + KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

**Chabazit** ((Ca, Na<sub>2</sub>) [Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] · 6H<sub>2</sub>O). Víz tartalma, melynek legnagyobb része zeolitosan kötött víz, egy lépcsőben távozik egy kb. 400 °C-ig terjedő endoterm reakció kíséretében, melynek csúcsmaximuma ~230 °C-nál van. A teljes vízmennyiség kb. 700 °C-ra távozik el az ásványból. A víz eltávozása nem jár jelentős szerkezet-módosulással, szerkezet átlalakulást csak a 750–900 °C között jelentkező exoterm reakció jelez, anortit végtermékkel. *Sztöchiometriai faktor* (a vízvesztés alapján) = ~4,7.

**Gmelinit**: Termikus görbéi nagyon hasonlítanak a chabazitéhez, de a nagy endoterm folyamat 3 maximumra tagolódik (240, 340, 380 °C), az exoterm reakció viszont kicsi vagy hiányzik.

**Levyn** (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] · 6H<sub>2</sub>O). A chabazithoz hasonlóan széles endoterm reakció kíséretében távozik kb. 5 1/2 mól víz, melynek jelentős része zeolitosan kötött. A szerkezet közben röntgenamorffá alakul. A további 1/2 mól víz folyamatosan távozik az ásványból.

**Laumontit** (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] · 3,5–4H<sub>2</sub>O). Víz tartalmát 4 endoterm folyamattal kísért lépcsőben adja le. Ezek csúcshőmérséklete 170, 310, 490, 700 °C. Az egyes víz-



lépcsők arányait illetően az irodalmi adatok eltérnek egymástól. 1000 °C-nál magasabb hőmérsékleten anortittá alakul.

**Mordenit** ((Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Ca) [Al<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>] • 7H<sub>2</sub>O). Víztartalmát egyetlen nagy endoterm effektus kíséretében veszti el, melynek maximuma 220 °C-nál van és kb. 360 °C-nál fejeződik be. Ezt követően is még észlelhető kisebb folyamatos tömegvesztés és kb. 750 °C-nál kis endoterm hőeffektus is. Klinoptilolittól való elkülönítésének genetikai következtetések levonása szempontjából jelentősége lehet. *Sztöchiometriai faktor* = 7,1.

**Gismondin** (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] • 4H<sub>2</sub>O). Víztartalmát 3 endoterm reakció során veszti el:

1. endoterm reakció 150 °C-nál, kb. 2 mól zeolitosan kötött víz távozik. Ez a csúcs rendszerint két maximumos;
2. a legnagyobb endoterm reakció kb. 230 °C maximummal. A maradék víz nagyobbik, valószínűleg kristályvízszerűen kötött része távozik el;
3. 330 °C-os endoterm reakció kíséri az ezután megmaradó víz eltávozását.

A gismondin hevítési végterméke anortit.

(*Irodalom*: BATHIASVILI T. V. 1972, MERKLE A. B. – SLAUGHTER M. 1968, MUMPTON F. A. 1960, PÉCSINÉ DONÁTH É. 1963, 1966, 1968, 1969.)

## FOSZFÁTOK

A foszfát-ásványok közül a legintenzívebb termoanalitikai reakciókkal a víztartalmú és a pótanionokkal kiegyenlített foszfátok rendelkeznek, melyeknél a pótanion hidroxil vagy karbonát. Ezenkívül kisebb intenzitású módosulátváltozási-, átkristályosodási- és kellemetlen olvadási reakciókra is számíthatunk.

A pótanionnal kiegyenlített foszfátokból az OH-csoport 600–800 °C között távozik el, s ad tömegvesztéssel járó endoterm reakciót. Ilyet tapasztalunk a **lazulit** ((Fe, Mg)Al<sub>2</sub> [(OH)<sub>2</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]) *sztoichiometriai faktor* = ~17,7; **montebrasit** (Li, Al[OH · PO<sub>4</sub>]); **augelit** (Al<sub>2</sub> [(OH)<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]), *sztoichiometriai faktor* = 7,4 és **florencit** (CeAl<sub>3</sub> [(OH)<sub>6</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]), *sztoichiometriai faktor* = 9,5 esetében.

Mindegyiküknél átkristályosodásra utaló exoterm reakciók jelentkeznek 900 °C környezetében.

A karbonátapatitnál ugyancsak 600–800 °C-nál jelentkezik a CO<sub>2</sub> eltávozását jelző endoterm reakció.

A kristályvíz-tartalmú foszfátok vize alacsony hőmérsékleten távozik.

12. táblázat

Víztartalmú foszfátok termikus adatai

	Csúcshőmérséklet	Sztoichiometriai faktor
Variscit (AlPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	220–320 °C	4,3
Strengit (Fe <sup>3+</sup> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	220–370 °C	5,2
Vivianit (Fe <sup>2+</sup> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O)	210–300 °C (rendszerint inflexióval)	

A **vivianit** vastartalma ~630 °C-nál exoterm reakció formájában oxidálódik. (Saját vizsgálatunk vivianitra vonatkozóan nincsen, de egyes szerzők szerint a víztartalom egy része (3 mól) csak az oxidációval egyidőben távozik el az ásványból.)

Kristályvizet és pótanionként hidroxilcsoportot egyaránt tartalmazó foszfátok közül említésre méltó:

a **wavellit** (Al<sub>3</sub>[(OH, F)<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 5H<sub>2</sub>O). Szerkezetéből 220–270 °C-on a kris-

tályvíz, 310–340 °C-on az OH-csoport távozik. A 700 °C felett jelentkező exoterm reakció új fázis kikristályosodását jelzi;

a **crandallit** ( $\text{CaAl}_3[(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Pontos képünk még nincs termikus reakcióiról, mert mindig bauxitásványok heves termikus reakciói mellett lehetett észlelni 1–5%-os mennyiségben. 350–400 °C között két kis endoterm, tömegvesztéssel járó reakció jelezte a crandallitot, melyek közül feltételezésünk szerint a kisebb, alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező a kristályvíz, a nagyobb, magasabb hőmérsékletű az OH-csoport eltávóazása. A két reakció tömegvesztése alapján a *sztoichiometriai faktor* = 6,6.

Az **evansit** ( $\text{Al}_3(\text{OH})_6\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) és a **kingit** ( $\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) termikus görbéi nagyon hasonlóak. 210–230 °C-os csúcsmaximummal veszti el különböző kötésű víztartalmukat, 750–850 °C-nál pedig rácsszerkezeti átalakulást jelző exoterm reakciójuk van. A vízvesztésre vonatkozó *sztoichiometriai faktor* evansitra = 2,38, kingitre = 2,56.

(*Irodalom*: ARLIDGE E. Z. et al. 1963, ELSHOLTZ L. et al. 1974, FAZEKAS V. et al. 1975, TIEN PEI LIN – WAUGH T. C. 1969.)

## SZULFÁTOK

A szulfátok legfontosabb és csoportosításukra is alkalmas termikus reakciója a disszociáció. A disszociáció hőmérséklete elsősorban arra a kationra jellemző, amelyhez az ásványban a szulfát-ion kapcsolódik.

A Fe-szulfát disszociációja 650–750 °C között zajlik. Ezért ezen a hőmérsékleten endoterm tömegvesztéssel járó reakciót szolgáltat a

	<i>sztoichiometriai faktor</i> a disszociációs reakció alapján
szomolnokit ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	2,12
rozenit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	2,7
melantherit ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	3,47
römerit ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}_2^{2+}/\text{SO}_4/4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ )	2,51 (a disszociáció két lépcsős)

A felsorolt ásványok egymástól való elkülönítésére a kristályvíz eltávozásának módja és annak mennyisége adhat lehetőséget.

13. táblázat

## Vas-szulfátok termikus adatai

	A kristályvíz eltávozásának reakciói	<i>Sztöchiometriai faktor</i> a víztartalomból	$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ tömegarány
szomolnokit	300 °C	9,44	4,44
rozenit	150 °C (3 mól) (esetenként kettős) 290 °C (1 mól)	3,11	1,11
melantherit	90 °C (6 mól) 120 °C esetenként kettős 300 °C (1 mól)	2,21	0,63
römerit	3–4 lépcsős vízvesztés	3,19	1,27

A felsorolt ásványok 430–450 °C tartományban tömegnövekedéssel járó exoterm reakcióval rendelkeznek, mely a kétértékű vasnak háromértékű vassá történő oxidációjával kapcsolatos.

A jarosit ( $KFe_3^+ [(OH)_6 (SO_4)_2]$ ). Termikus görbében ugyancsak észleljük a vasszulfát disszociációjának megfelelő termikus reakciót. Termoanalitikai adatait később az alunitéval együtt ismertetjük.

Az Al-szulfát disszociációja 750–950 °C tartományban megy végbe. Ilyen reakciók észlelhetők az alunogén, az aluminit és metaaluminit, a bazaluminit és különböző hidrációs változatain, valamint az alunit termikus görbében.

Az aluminit esetében ez a bomlási folyamat az esetek többségében kétlépcsős.

A felsorolt alumíniumszulfát-ásványok elkülönítésére, a vasszulfátokhoz hasonlóan szintén a víztartalom kimérése, illetve az  $SO_3/H_2O$  arány meghatározása ad módot.

Az alunogén ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) víztartalma két lépcsőben távozik 170 és 320 °C-os csúcsmaximumokkal.

Az aluminit ( $Al_2 [(OH)_4 SO_4] \cdot 7H_2O$ ) termikus görbében széles hőmérséklet-tartományra széthúzódó, kevésbé vagy jobban tagolt endoterm reakció jelzi az  $SO_4$ -tetraéderek által alkotott csatornáknak elhelyezkedő 4 molekula szabad kristályvíz, valamint a 3 molekula, az Al-hoz kötődő ligandum-víz eltávozását, mely folyamatosan magába olvasztja az OH-csoportok leszakadását is. A  $H_2O$  eltávozása gyakorlatilag a szulfát-disszociáció megindulásáig tart. Közben az aluminit átmegy a metaaluminit ( $Al_2 [(OH)_4 SO_4] \cdot 5H_2O$ ) fázison, a szulfát-bomlás megindulása előtt pedig exoterm reakció jelez fázisátalakulást (830–860 °C).

A bazaluminit ( $Al_4 [(OH)_{10} SO_4] \cdot 5H_2O$ ) esetében, részben az OH-csoport kristályvízhez viszonyított nagyobb mennyisége következtében a magasabb hőmérsékletű (~300 °C) vízvesztési reakció kifejezettebbé válik. A hidrobazaluminit-től ( $Al_4 [(OH)_{10} SO_4] \cdot 36H_2O$ ) és a metabazaluminit-től ( $Al_4 [SO_4 (OH)_{10}]$ ) szintén a vízarányok kimérésével különíthetők el.

Az Al-szulfátok azonosítását és mennyiségi meghatározását a 14. táblázatban közölt összefüggések ismerete könnyíti meg.

14. táblázat

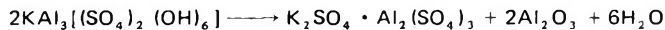
Al-szulfátok termikus reakcióira megállapított konstansok

	Sztöchiometriai faktor		
	$H_2O$ -eltávozás alapján	$SO_3$ -eltávozás alapján	$H_2O/SO_3$
Alunogén $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	2,06	2,78	1,35
Aluminit $Al_2[(OH)_4 SO_4] \cdot 7H_2O$	2,12	4,3	2,03
Metaaluminit $Al_2[(OH)_4 SO_4] \cdot 5H_2O$	2,44	3,85	1,58
Hidrobazaluminit $Al_4[(OH)_{10} SO_4] \cdot 36H_2O$	1,38	12,78	9,23
Bazaluminit $Al_4[(OH)_{10} SO_4] \cdot 5H_2O$	2,58	5,8	2,25
Metabazaluminit $Al_4[SO_4(OH)_{10}]$	4,16	4,68	1,13

A különböző víztartalmú vasszulfátok és alumíniumszulfátok meghatározásánál és azonosításánál nagy óvatossággal kell eljárni az előkészítés alkalmával, mert szárítás, sőt még őrlés alkalmával is vesztek víztartalmukat.

Az Al-szulfátnak megfelelő bomlási reakciót észlelhetjük az alunit ( $\text{KAl}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ) termikus görbéin is, melyek értelmezése:

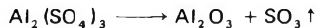
1. 500–600 °C: endoterm



2. 700–790 °C: exoterm



3. 770–900 °C: endoterm



A  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bomlása csak jóval 1000 °C felett következik be, reflexiói még 1450 °C-nál is megjelennek a röntgendiffraktogramokon.

**M e n n y i s é g i m e g h a t á r o z á s** mindkét endoterm reakciót kísérő tömegvesztés alapján lehetséges. Az OH-csoport eltávozását jelző reakció alapján a *sztoichiometriai faktor* = 7,67, az Al-hoz kötődő szulfát (az összes szulfát 3/4 része) bomlása alapján a *sztoichiometriai faktor* = 3,45.

A **natroalunit** termikus görbéje nem különbözik az alunitétól, mivel a különbséget jelentő  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bomlása ugyancsak igen magas hőmérsékleten következik be.

A **jarosit** termikus görbéin mind az OH eltávozása, mind a szulfát-bomlás az aluniténál alacsonyabb hőmérsékleten következik be az Al-nál gyengébb Fe-kötések következtében. Az 1. endoterm reakció hőmérséklettartománya: 460–500 °C, *sztoichiometriai faktor* = 9,3; a 2. endoterm reakció hőmérséklettartománya 650–750 °C, *sztoichiometriai faktor* = 4,17. A 680 °C-nál jelentkező kicsi exoterm reakció a hevítési folyamatok közben keletkező hematit-átalakulását jelzi.

A **Cu-szulfát** disszociációja 750–850 °C között zajlik.

	<i>sztoichiometriai faktor</i> az $\text{SO}_3$ -ból
brochantit ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ )	5,65
kalkantit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	3,11

A **brochantit** OH-tartalma 425–475 °C között távozik el, a reakció *sztoichiometriai faktora* = 8,37. A **kalkantit** kristályvíze 90, 110 és 280 °C-os maximumokkal kb. 2 mól + 2 mól + 1 mól  $\text{H}_2\text{O}$  lépcsőkben távozik el. A teljes víztartalomra vonatkozó *sztoichiometriai faktor* = 2,77.

Az **Pb-szulfát** disszociációja kb. 1000 °C-nál indul. Az **anglezit** ( $\text{PbSO}_4$ ) termikus görbéjén ezenkívül a rombos  $\longrightarrow$  monoklin polimorf átalakulást jelző endoterm reakció jelentkezik 865 °C-nál. A bomlási reakció *sztoichiometriai faktora* = 3,79.

A **Mg-szulfát** disszociáció kb. 1100 °C-nál van. Ez a reakció természetesen az 1000 °C-ig működő termoanalitikai berendezések esetében már nem észlelhető. Ezért a **kieserit** ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) jellemző termikus reakciója a kristályvíz eltávozását jelző endoterm reakció ~340 °C-nál, melyre vonatkozó *sztoichiometriai faktor* = 7,67. Az **epsomit** ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) esetében a kristályvíz 5–7 lépcsőben távozik, melyek közül az utolsó molekula víz eltávozása megegyezik a kieserit vízvesztési reakciójával. A kieserit teljes vízvesztésére vonatkozó *sztoichiometriai faktor* = 1,95.

A **K-szulfát** disszociációja  $\sim 1300^\circ\text{C}$ -nál indul. A  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -ra jellemző az  $583^\circ\text{C}$ -nál jelentkező endoterm inverzió is, mely megjelenik az olyan ásványoknál, melyeknél hevítés közben önálló  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -fázis alakul ki, pl. **polihalit** ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Az ásvány kristályvizét  $\sim 300^\circ\text{C}$ -nál veszíti el. A reakció *szttöchiometriai faktora* = 16,72.

A **Ba-szulfát** hőbomlása  $\sim 1450^\circ\text{C}$ -nál történik. Ezért az  $1000^\circ\text{C}$ -ig működő termoanalitikai berendezéseknél a **barit** ( $\text{BaSO}_4$ )-nak sem ez, sem pedig az  $1150^\circ\text{C}$ -nál levő polimorf átalakulása nem észlelhető.

Ugyancsak  $\sim 1450^\circ\text{C}$ -nál van a **Sr-szulfát** disszociációja. A **cölesztin** ( $\text{SrSO}_4$ ) magas hőmérsékletű termikus görbében ezenkívül  $1140$ – $1170^\circ\text{C}$  között polimorf átalakulást jelző endoterm reakció van.

A **Ca-szulfát** disszociációja  $> 1500^\circ\text{C}$ -on megy végbe. Az anhidrit termikus görbében ezenkívül az ugyancsak magas hőmérsékletű ( $1150$ – $1220^\circ\text{C}$ ) polimorf átalakulás mutatkozik. Jobban vizsgálhatók a  $\text{CaSO}_4$  víztartalmú változatai, melyeknél a kristályvíz eltávolítását azonosíthatjuk.

	Kristályvízeltávolozás hőmérséklete	Szttöchiometriai faktor
Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )	$\sim 200^\circ\text{C}$	16,1
Gipsz ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	130–200 $^\circ\text{C}$ (1 1/2 mól) 170–240 $^\circ\text{C}$ (1/2 mól)	4,78

Nagy mennyiségben levő **gipsz** esetén ezenkívül észlelhető  $350$ – $400^\circ\text{C}$ -os exoterm, anhidritté alakulást jelző reakció.

A **Na-szulfát** bomlása is igen magas hőmérsékleten zajlik, sőt az alkáli szulfátok esetében még az is lehetséges, hogy forráspontjukig ( $1530^\circ\text{C}$ ) stabilisak maradnak. A Na-szulfátok termikus görbéin ezért a szulfát-bomlási reakcióra nem számíthatunk.

A **thenardit** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) DTA görbében egy vagy több polimorf átalakulást látunk alacsony hőmérsékleti tartományban ( $\sim 180$ ,  $240$  és  $290^\circ\text{C}$ ),  $900^\circ\text{C}$ -nál pedig a minta megolvad.

A **mirabilit** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) hőreakciói:

1.  $30$ – $35^\circ\text{C}$ : az ásvány megolvad;
2.  $100^\circ\text{C}$ : a kristályvíz eltávozik. A reakció *szttöchiometriai faktora* = 1,79;
3.  $240^\circ\text{C}$ : polimorf átalakulás;
4.  $900^\circ\text{C}$ : megolvad.

Érdemes még néhány olyan szulfátot megemlíteni, melyekben többféle kationhoz kapcsolódik a szulfát-gyök. Ilyen a **halotrichit** ( $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), melynél a 3 kationnak megfelelően a szulfát bomlása  $800^\circ\text{C}$ -nál történik, a kristályvizek eltávolítása pedig 3 lépcsőben zajlik kb.  $100$ ,  $150$  és  $320^\circ\text{C}$ -os maximumokkal. A **glauberit** ( $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ ) esetében, kationjainak megfelelően a szulfát-bomlás reakciója nem észlelhető a termikus görbéken. Az  $540^\circ\text{C}$ -nál levő endoterm reakció az ásványnak  $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ -tá való szétesését jelzi, a  $900^\circ\text{C}$ -os endoterm reakció pedig a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  megolvadását.

Alkáli és földalkáli szulfátok disszociációja  $\text{SiO}_2$  ill. szilikátok jelenlétében *alacsonyabb hőmérsékleten* következik be. Ezt figyelembe kell vennünk az ásványok azonosítása esetében, de a jelenséggel manipulálhatunk, ha meg akarjuk változtatni a fenti ásványok szulfát-disszociációjának hőmérsékletét.

(*Irodalom*: BÁRDOSSY GY. et al. 1979, BÁRDOSSY GY. – SAJGÓ CS. 1968, BAYLISS P. 1964, CLAYTON T. 1980, CVETKOV A. I. – VALJASCSIHINA E. P. 1955, DOBOSI K. 1978, FANFANI L. et al. 1970, FARKAS L. – KÜRTHYNÉ KOMLÓSI J. 1981, HEIDE K. 1967, 1969, KASHKAI M. A. – BABAEV I. A. 1969, SABELLI C. – FERRONI R. T. 1978, TIEN PEI LIN 1968, WIESER T. 1974.)



## KARBONÁTOK

A karbonátok az ásványok termoanalitikailag talán legjobban vizsgált alosztályát képviselik. Legjellemzőbb reakciójuk a hevítés hatására bekövetkező endoterm bomlás, mely  $\text{CO}_2$ -felszabadulást eredményez. Ezenkívül a karbonátok termikus görbéin gyakori a bomlás során keletkező fénoxidok oxidációja, polimorf átalakulás, esetenként olvadás, a pótanionnal kiegyenlített ill. víztartalmú karbonátok esetében pedig víz eltávozása. Említésre méltóak még azok a szilárd-fázisú reakciók, amelyek a bomláskor szabaddá váló oxidok és a mintában jelenlevő más komponensek között mennek végbe.

Az egy kationt tartalmazó karbonátok disszociációjának hőmérsékletét a  $\text{CO}_3$  anion és az adott kation kötése erőssége szabja meg. Ennek megfelelően a  $\text{CO}_2$  eltávozásának hőmérséklet-tartományja  $340\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  közötti (15. táblázat).

15. táblázat

Egy-kationos karbonátok termikus adatai

	Disszociációs hőfok $^\circ\text{C}$	A reakció sztöchiometriai faktora
cerusszit ( $\text{PbCO}_3$ )	340– 440 (2–3 lépcsőben)	6,07
smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ )	420– 520	2,84
sziderit ( $\text{FeCO}_3$ )	450– 600	2,63 (inert gázban)
rodokrozit ( $\text{MnCO}_3$ )	560– 660	2,61 (inert gázban)
magnezit ( $\text{MgCO}_3$ )	670– 720	1,92
kalcit aragonit ( $\text{CaCO}_3$ )	750– 950	2,27
stroncianit ( $\text{SrCO}_3$ )	1100–1300	3,36
witherit ( $\text{BaCO}_3$ )	1200–1400	4,48

A nagy tömegvesztési arány következtében a kimutatási határ  $<1\%$ .

A cerusszit bomlása összetett folyamat, egymást követő 3 reakció zajlik:

- $2\text{PbCO}_3 \longrightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 + \text{CO}_2$ ;
- $3(\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) \longrightarrow 2(2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) + \text{CO}_2$ ;
- $2(\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) \longrightarrow 3\text{PbO} + \text{CO}_2$ .

A DTA görbén ezenkívül exoterm reakció oxidációt jelez, 880 °C-nál pedig a minta megolvad.

A sziderit bomlási folyamatát egy vagy több exoterm reakció követi, melyek a bomláskor keletkezett ferro-oxid oxidációjától származnak. A reakciók egymás melletti alakulását sok tényező befolyásolja. Az endoterm csúcs hőmérsékletét az ásvány kristályosodottsági állapota, ill. a rácsba épült kationok jelenléte, az exoterm csúcs méretét, élességét pedig mindazok a tényezők, amelyek befolyásolják a levegő oxigénjének és a bomláskor keletkező FeO érintkezését. Ezért például, ha nagy mennyiségű sziderit van a mintában, a felszabaduló CO<sub>2</sub> akadályozza a FeO és a levegő egymás közti reakciójának lehetőségét, ezért az oxidációs folyamat elhúzódik és rendszerint nem is tud teljessé válni, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> helyett Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> képződik. A sziderit mennyiségének csökkenésével a kevesebb felszabaduló CO<sub>2</sub> gyorsabban képes eltávozni, a FeO azonnal érintkezhet a levegő oxigénjével, azaz a bomlással egyidőben megindul az FeO oxidációja. A jelenség mind a DTA görbe, mind a tömegváltozások alakulását befolyásolja. A DTA görbén a két folyamat egyidejű jelenléte kiegyenlítheti egymást, ezért kis mennyiségű sziderit-tartalom esetén a DTA görbén vagy csak kis exoterm hajlatot észlelünk, vagy egyáltalán nem jelentkezik hőeffektus. Az endoterm–exoterm egymást követő reakciók megjelenése alapján a *sziderit kimutató határát 25%-ban állapították meg*. A DTG görbe azonban segítséget nyújt kisebb mennyiségű sziderit azonosításához is, mert a tömegváltozási folyamatok nem kompenzálják egymást annyira, mint a hőeffektusok, ezért a DTG görbén mindig jelentkezik tömegcsökkenés, és *1%-nyi sziderit tartalom is még jól látható a rutin érzékenységgel készült felvételeken is*. A tömegcsökkenéssel járó bomlás és a tömegnövekedéssel járó oxidáció egyidejű jelenlétét a mennyiségi meghatározásnál is figyelembe kell venni. Ha tökéletes oxidációt feltételezünk, a mennyiséget a  $2\text{FeCO}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  reakció alapján számolhatjuk. A tömegvesztésre vonatkozó *faktor*: 3,22. A rodokrozitnál, a sziderithez hasonlóan, a bomlási folyamatot exoterm reakció követi, mely az MnO oxidációjának felel meg. Az endoterm csúcs hőmérsékletét a Fe-helyettesítés alacsonyabb, a Mg-, Ca-helyettesítés magasabb hőmérséklet felé tolja el. Levegő atmoszférában a disszociáció terméke Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ig oxidálódik. Sok esetben megfigyelhető 900–950 °C-nál az Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> átalakulása Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-é endoterm reakció és tömegvesztés kíséretében. A bomlás és a részben vele párhuzamosan zajló oxidáció *sztoichiometriai faktora* = 3,23. Jellegzetes, és a sziderittől való megkülönböztetésre alkalmas, hogy a rodokrozit hevítési végterméke barnásfekete–fekete.

Az **oligonit** termikus reakcióinak hőmérséklete a szideritnek és a rodokrozitnak megfelelő értékek közé esik.

A **magnezit** termikus görbéin a disszociáción kívül más hőreakció nem észlelhető.

A **szideroplezit**, **pisztomezit**, **breunnerit** stb. termikus görbéi a sziderit és a magnezit görbéi között átmenetet képviselnek.

A **kalcit**, elvileg igen egyszerű termikus görbétől, melyen egy hegyes, aszimmetrikus nagy endoterm reakció és hasonló tömegvesztési folyamat jelzi a disszociációt, *nagyon gyakran eltérő alakú és helyzetű hőreakciókat nyerünk*. A csúcshőmérsékletet igen erősen befolyásolja az ásvány mennyisége a mintában, ezért is szokták a csúcshőmérsék-

letet mennyiségi meghatározásra használni, ha nem áll rendelkezésre termogravimetriás görbe. A csúcshőmérsékletet ugyanakkor a szemcseméret ill. a kristályméret is befolyásolja. A kalcit rácsába beépülő Mg is csökkenti a bomláshőmérsékletet. Ha a minta nem tartalmaz dolomitot, a csúcshőmérséklet mérésével (a mennyiség ismeretében) 10 mól %-ig terjedő MgO-tartalom határozható meg a kalcit termikus görbéjéből. Hasonló hatása van a ritkább Fe-beépülésnek is. Az Mg-tól és Fe-tól eltérően az Mn-helyettesítés a rács-szimmetria csökkenése, tehát új ásvány létrejötte nélkül korlátlan lehet a kalcitrácsban. A manganokalcitok görbéje lényegesen nem különbözik a normális kalcitokétól. (A minta azonban kis mennyiségű Mn-tartalom esetén is hevítés után megfeketedik.) Nagyobb Mn-tartalom már jelentősen befolyásolja a termikus görbe alakulását, és a növekvő Mn-tartalomnál a görbe fokozatosan közelít a rodokrozit termikus görbéjéhez.

*A jó kristályos, rendszerint idősebb kalcitok* termikus görbéje megfelel az ideálisnak. A másodlagosan keletkezett kalcitok (melyek kisebb szemcseméretűek, Mg-tartalmúak, rendezetlenebb, kevésbé stabilis szerkezetűek) alacsonyabb hőmérsékleten bomlanak, a csúcshőmérséklet nagyobb és gyakran a fő bomlást megelőzően kisebb lapos endoterm csúcs jelentkezhet. A két lépcsős bomlás alkalmanként 2 különböző genetikájú kalcit jelenlétére utalhat.

Az aragonit termikus görbéje annyiban tér el a kalcitétól, hogy a DTA görbén 450 °C-nál kis endoterm csúcs jelzi az irreverzibilis kalcitá alakulást.

Az aragonitban jól ismert a Ba, Sr és Pb szilárd oldatban való jelenléte. Sr ill. Ba jelenlétére utalhat a DTA görbén a disszociációs reakció magas hőmérsékletű oldalán jelentkező inflexió, mely a megfelelő karbonát módosulat-változásától ered, és ezért a DTG görbén nem jelentkeznek. *Termikus módszerrel kalcit és aragonit egymás melletti mennyiségi meghatározása nem lehetséges.*

A stroncianit DTA görbájén 930 °C-nál rombos  $\rightarrow$  trigonális inverzió endoterm reakciója jelentkezik.

A witherit DTA görbájén ugyancsak van inverzió. 810 °C-nál nagyobb, 980 °C-nál kisebb endoterm csúcs jelez polimorf átalakulást.

A „kettős só” jellegű karbonátok közül a természetben leggyakoribb dolomit (Ca, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) termikus bomlását két endoterm folyamat jelzi:

1.  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$  (740–820 °C)
2.  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  (830–950 °C).

A dolomit magnézium-karbonátjának bomlása magasabb hőmérsékleten következik be, mint a magnezit bomlása, mivel a dolomit kristályszerkezetének szétbomlásához, valamint a magnézium-karbonát bomlásához egyaránt energia szükséges.

*A dolomit esetében gyakori az ideálistól eltérő termikus görbe.* Kevesebb dolomit esetében, mivel ilyenkor a kemencében alacsonyabb a CO<sub>2</sub> parciális nyomása, kisebb hőmérsékleten jelentkeznek az endoterm csúcsok. Különösen az első csúcs érzékeny a különböző hatásokra, ezért ezt karakterisztikus csúcsnak szokás nevezni. Ha e hőmérséklet alacsonyabb a szokásosnál, de a két DTA csúcsterület aránya (normális esetben a második csúcs területe 1,5-szerese az elsőének), ill. a kémiai elemzés dolomitra utal, a hőmérséklet-

eltolódást a gyengébb kristályosságnak kell tulajdonítani. Üledékes dolomitoknál erre az eltolódásra rendszerint számítanunk kell. A szemcseméret csökkenése is a karakterisztikus csúcs hőmérsékletének csökkenését és ezzel a két csúcs erősebb elkülönülését eredményezi. A Fe- és Mn-beépülés a dolomitrácsba szintén befolyásolja a karakterisztikus csúcs alakulását. Gyakori a karakterisztikus csúcson jelentkező inflexió is.

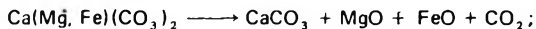
Kis mennyiségű só jelenlétének is sajátos hatása van a dolomit karakterisztikus csúcsára, már 0,01%-nyi NaCl jelenléte is csökkenti a dolomit első csúcsának hőmérsékletét. Termikus görbét befolyásoló hatása csak a vízben oldható sóknak van. Ha a mintából kioldjuk a sókat, a termikus görbe normális lesz. Ezen megfigyelések alapján a dolomitgörbe alakulásából következtetéseket lehet levonni a dolomit „sóssági” környezetére. (A következtetéseknek persze határt szab a befolyásoló tényezők komplexitása.)

A mennyiségi meghatározás legpontosabb lehetőségét a TG görbén mérhető tömegvesztés mérése adja. Jól kristályos, konzolidált szerkezetű, a felsorolt zavaró tényezőkkel nem befolyásolt dolomit két csúcsához tartozó tömegvesztési arányból meg lehet határozni a Ca:Mg arányt, ill. a kalcit és dolomit egymás melletti mennyiségét. Ha az első reakcióhoz tartozó tömegvesztés nagyobb, mint a másodiké, a dolomiténál jóval nagyobb Mg-tartalomra, esetleg huntit jelenlétére következtethetünk. Az első csúcs tömegvesztési aránya megnő vasbeépülés esetén is. 5%-nál kisebb dolomitmennyiség esetén a két reakció egybeolvad, és ezért a dolomitot nem tudjuk egyértelműen azonosítani (rendszerint kalcitként határozzuk meg). Mivel a CO<sub>2</sub> parciális nyomás a második bomlási folyamatot sokkal inkább késlelteti, mint az elsőt, ezért CO<sub>2</sub>-atmoszférában mód nyílik a két reakció hatásosabb szétválasztására.

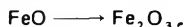
A két CO<sub>2</sub> lépcsőre vonatkozó *sztoichiometriai faktor* = 2,1.

Az ankerit (Ca(Mg, Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) típusos termikus görbéjén 3 endoterm csúcs jelentkezik, és néha exoterm reakció is észlelhető. A 3 folyamat értelmezésére igen sok elmélet született, ezek közül a következő közelíti meg leginkább a kémiai elemzésekkel is igazolható, s a termogravimetriai görbékből is kimérhető ankerit összetételeket:

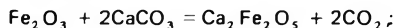
1. 740–770 °C: endoterm reakció



2. 780–820 °C: exoterm reakció (gyakran beolvad az első endoterm folyamatba)



3. 820–870 °C: endoterm reakció



4. 890–990 °C: endoterm reakció



Az ankerit termikus görbéire szintén érvényes, hogy kisebb mennyiségű ásvány jelenléte esetén a reakciók a megadottnál alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeznek.

Mivel az ankeritek (vasas dolomitok) összetétele a természetben igen változó, a termikus görbék a fent vázolt összefüggések alapján alkalmasak az ankeritben levő Mg:Fe arány becslésére. A kalcitnál és dolomitnál említett tényezők az ankerit termikus reakcióit is hasonló módon befolyásolják.

A *kutnahorit* (Ca(Mn, Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) termikus görbéje az ankeritéhez hasonlít.

A pótanionnal kiegyenlített karbonátok közül az azurit ( $\text{Cu}_3(\text{OH} \cdot \text{CO}_3)_2$ ) és a malachit ( $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3]$ ) egyetlen bomlási reakcióban veszti el OH- és  $\text{CO}_2$ -tartalmát. Mivel a relatíve nagyobb hidroxil-tartalom miatt a malachit szerkezete kevésbé stabilis, a reakció a malachitnál valamivel alacsonyabb hőmérsékleten ( $330\text{--}390^\circ\text{C}$ ) megy végbe, mint az azuritnál ( $350\text{--}430^\circ\text{C}$ ). A bomlási lépcsőre vonatkozó *sztoichiometriai faktor* az azuritnál = 3,25, a malachitnál = 3,57. Mindkét ásványnál  $950\text{--}1000^\circ\text{C}$  között a  $2\text{CuO} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  reakciónak megfelelő endoterm reakció és tömegveszteség észlelhető.

A víztartalmú karbonátok közül a szóda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) termikus adatait említjük meg példaként. Az ásvány  $50\text{--}80^\circ\text{C}$  tartományban endoterm reakció kíséretében megolvad.  $110\text{--}210^\circ\text{C}$  közötti csúcsmaximumú endoterm reakció kíséretében eltávozik mind a 10 molekula víztartalom.  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  között a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  megolvad, amit a DTA görbe endoterm csúccsal jelez. A víz-eltávozási reakció *sztoichiometriai faktora* = 1,59.

(Irodalom: CVETKOV A. I. et al. 1964, FRONDEL C. – BAVER L. H. 1955, PAULIK F. et al. 1963b, SELMECZI B. 1970, SMYKATZ-KLOSS W. 1964, WARNE S. – BAYLISS P. 1962.)

## NITRÁTOK

A természetben is előforduló nitrátok közül a **kálisalétrom** ( $\text{KNO}_3$ ) DTA görbében két endoterm reakció jelentkezik,  $128^\circ\text{C}$ -nál ortorombos  $\longrightarrow$  trigonális módosulátváltozás történik (ezt a reakciót a készülékek alacsony hőmérsékletű tartományainak hőmérséklet-kalibrálására is fel szokták használni),  $336^\circ\text{C}$ -nál megolvad. A **nátronsalétrom** ( $\text{NaNO}_3$ ) módosulátváltozása  $275^\circ\text{C}$ -nál, olvadáspontja  $314^\circ\text{C}$ -nál van.

## HALOGENIDEK

A **kősó** ( $\text{NaCl}$ )  $801^\circ\text{C}$ -nál megolvad, ezt a DTA görbén endoterm csúcs jelzi. Ugyanez a reakció a **szilvin** ( $\text{KCl}$ ) esetében  $775^\circ\text{C}$ -nál van. A **fluorit** ( $\text{CaF}_2$ ) DTA görbében  $830^\circ\text{C}$ -nál jelentkező endoterm reakció szerkezeti átalakulást tükröz.

## ÁSVÁNYOK KRISTÁLYKÉMIAI ÉS KRISTÁLYFIZIKAI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Az ásványok azonosítását és mennyiségi meghatározását követő, az anyag mélyebb megismerését jelentő kristályfizikai és kristálykémiai vizsgálatok már az adott ásvány individuális tulajdonságainak megállapítására törekednek. Az ásványok, mint természetes képződmények, általában eltérnek az ideális szerkezettől, az eltérések jellegét a keletkezési körülmények és a keletkezés óta bekövetkezett földtani történések egyaránt meg szabják. A geológusok számára levonható genetikai következtetéseken kívül a nyersanyagokat felhasználó technológusok számára is fontosak ezek az információk.

A termoanalitika, ha célszerűen használjuk, igen értékes, esetenként más módszerrel el nem érhető információkat szolgáltathat az ásvány szubmineralikus tulajdonságaira vonatkozóan. Ilyen mérések legalkalmasabban termikusan vagy más módszerrel már azonosított, lehetőleg *szeparált* vagy *monomineralikus fázisokon* végezhetőek el.

**Rácsszerkezetben jelentkező helyettesítések mérése.** A rácsszerkezeti helyettesítések vizsgálata elsősorban hőmérsékletmérésen alapul, ezért ezeknél a vizsgálatoknál az eddigieknél nagyobb jelentősége van a standardizált vizsgálati körülményeknek, hogy mind az instrumentális, mind az egyéb anyagi tényezők hatását kiküszöböljük.

A rácsszerkezet stabilitását az szabja meg, hogy a kristályszerkezetre jellemző anion milyen kationhoz kapcsolódik. Ez a jelenség jól követhető, ha különböző ásványtani alosztályok példájára utalunk (hidroxidok, oxihidroxidok, karbonátok, szulfátok stb). A legfontosabb kationok stabilitási sorrendje: Ca, Mg, Al, Mn, Fe. Ha az ásványba helyettesítő kationok képnak be, a bomlási hőmérséklet a jelzett sorrendnek megfelelő irányba fog eltolódni. A jelenségre viszonylag közismert példa az alumogoethit, amelynél az Al beépülése a goethit rácsba megnöveli a rács stabilitását, azaz megnő a hidroxilion kötés-erőssége, s ezért a dehidratáció magasabb hőmérsékleten fog bekövetkezni (a goethit csúcsa közelít a diaszporéhoz). Itt említhetjük az alunit–jarosit példáját, ahol a vastartalom növekedése, mind a rácsszerkezeti OH-csoport, mind a 3 értékű kationhoz kötődő szulfát-rész bomlásának hőmérsékletét csökkenti. Ez a jelenség magyarázza a sziderit és a rodokrozit közti átmenetet képviselő oligonit, és a sziderit és a magnezit közötti átmeneteket képviselő szideroplezit, piztomezit, breunnerit stb. bomlási hőmérsékletét is. Utalunk még a Mg-tartalmú kalcitoknak a normális összetételűnek megfelelőnél alacsonyabb disszociációs hőmérsékletére.

Hasonló alapokon lehet a csillámok, agyagcsillámok, montmorillonit-félék, klorit-félék stb. különböző összetételű tagjait egymástól megkülönböztetni, elkülöníteni az egymástól elsősorban helyettesítési arányokban különböző cheto- és wyomingi-típusú montmorillonitot, vagy következtetni az amfibolok összetételére.

(Irodalom: FREEMAN A. G. 1966, GRIM R. E. – KULBICKI G. 1961, JÓNÁS K. – SOLYMÁR K. 1970, LAMPHAM D. L. 1958, SHIROZU H. 1962, TRAUTH N. – LUCAS J. 1968.)

**A mágneses tulajdonságok vizsgálatán** alapul az a módszer, amellyel elkülöníthető a magnetit rácspan levő Ti-tartalom a magnetit–ilmenit szubmikroszkópikus összenövés változataitól. A ferromágneses magnetit CURIE-pontjánál ( $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) elveszti ferromágnesességét és paramágnessé alakul. A folyamat a DTA görbén igen kis intenzitású, de éles endoterm csúcs formájában jelentkezik, ismételt felfűtéskor reverzibilis módon. A természetes magnetitekben általános helyettesítések, így a Ti-helyettesítés is csökkenti a CURIE-pont hőmérsékletét. E tények ellenére mégis az tapasztalható, hogy kémiai elemzéssel meghatározott magas  $\text{TiO}_2$ -tartalom mellett magas CURIE-hőmérsékletet mérünk. Ennek a jelenségnek az a magyarázata, hogy ilyen esetben a  $\text{TiO}_2$ -tartalom nem épül be a magnetit szerkezetbe, vagyis a magnetit és a  $\text{TiO}_2$  két külön fázisban van jelen. Ha a mintát felhevítjük magas hőmérsékletre (kb.  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), csak egy fázis fog újrakristályosodni, újrafűtésnél a minta jóval alacsonyabb hőmérsékleten adja a CURIE-pontot.

(Irodalom: LEWIS J. F. 1970, SMYKATZ-KLOSS W. 1974a, VINCENT E. A. et al. 1957.)

**A DTA görbék és az ásványok radioaktív tulajdonságai.** A DTA görbék utalhatnak az ásványok radioaktív tulajdonságaira. A cirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) normális állapotban  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig nem ad termikus csúcsot. Ha azonban magas Th-tartalmának radioaktivitása következtében szerkezete metamiktté válik, termikus görbéjén  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál erős exoterm csúcs jelentkezik. Ugyanez a csúcs figyelhető meg a tórit ( $\text{ThSiO}_4$ ) DTA görbéjén. Az ortit, mely rendszerint Th-tartalmú Ce-epidot, metamikt változatában  $900\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál ugyancsak exoterm reakciót ad.

(Irodalom: IVANOVA V. P. 1961.)

**A kristályosodottsági fok, rendezettségi állapot vizsgálatok.** Itt elsősorban a csúcsok alakjának (élessége, szélessége, szimmetriája stb.) vizsgálatát használjuk, de lényeges információt nyújtanak a csúcsok hőmérsékletei is. A termoanalitikában legismertebbek a kaolinit szerkezeti változatainak és különböző rendezettségi állapotainak elkülönítésére szolgáló különböző mérési módszerek, így:

- az OH-eltávozást jelző csúcs szimmetriája ( $\frac{\text{tg}\alpha}{\text{tg}\beta}$ );
- az OH-eltávozását jelző csúcs félmagassági szélessége (a csúcsterülethez viszonyítva);
- az OH-eltávozását jelző csúcs hőmérséklete;
- az exoterm csúcs hőmérséklete;



- az exoterm csúcs szélessége;
- endoterm és exoterm csúcs intenzitás-aránya;
- az adszorptív víz mennyisége;
- $\Delta T \cdot (t_b - 530^\circ\text{C})$ .

Minél alacsonyabb hőmérsékletnél jelentkeznek a csúcsok, minél szélesebb hőfoktartományra terjednek ki és minél aszimmetrikusabbak, annál rendezetlenebb a szerkezet.

A csúcshőmérsékletek csökkenésére és a csúcsok szélesedésére utaltunk a magmás és metamorf ill. az üledékes és a talajokban található kloritok, normális és degradált montmorillonitok stb. eltérő termikus adatainak ismertetésekor, aminek ugyancsak rendezetlenségi és szemcseméretre visszavezethető okai vannak.

Érdekes, hogy bár korábban a kvarc  $573^\circ\text{C}$ -os átalakulási hőmérsékletét hőmérséklet kalibrálásra használták, később kiderült, hogy a trigonális  $\rightarrow$  hexagonális inverzió hőmérséklete a keletkezési hőmérséklettel változik. Általában jellemző, hogy a magmás kőzetekből származó kvarc-kristályok inverziós hőmérséklete magasabb hőmérsékleten van, mint a mállás ill. diagenézis folyamatán átment üledékes kőzeteké. (Kivételt képeznek azok a homokkövek, melyek magmás vagy metamorf kőzetek termékei, és ezért tulajdonságai azokéhoz hasonlóak.) A hőmérséklet-csökkenés egyes megfigyelések szerint a  $70^\circ\text{C}$ -t is elérheti. A kvarc csúcshőmérsékletének meghatározása szükség esetén ismételt felfűtés segítségével is meghatározható, de számítani kell arra, hogy ismételt felfűtéskor a csúcs néhány  $^\circ\text{C}$ -kal magasabb hőmérsékleten jelentkezik. Mivel a reakció kezdeti hőmérséklete kevésbé érzékeny, mint a csúcshőmérséklet, a genetikai különbségek kimutatására a reakció kezdeti hőmérséklete és a csúcshőmérséklet közti hőmérséklet intervallum mérését is fel szokták használni. A vizsgálatokhoz gyakran alkalmaznak belső hőmérsékleti standardként  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -t.

A krisztobalit inverziós csúcsának vizsgálata a krisztobalit rendezettségű állapotára vonatkozóan nyújt felvilágosítást. Mérhető:

- az inverziós csúcs hőmérséklete;
- az inverzió hőmérsékleti intervallum szélessége;
- az inverziós csúcs alakja;
- a fűtési–hűlési hiszterézis nagysága (hiszterézis =  $t_i(\text{fűtés}) - t_i(\text{hűlés})$ ) alacsony rendezettségű krisztobalitoknál a hűlési görbén jelentkező inverzió hőmérséklete magasabb, mint a megelőző felfűtési görbén, azaz a hiszterézis „negatív”. A rendezettségű fok javulásával a hiszterézis „pozitív” válik.

A krisztobalit rendezetlensége alacsony hőmérsékletű keletkezésre utal.

A karbonátoknál a disszociációs csúcs alakja, hegyessége vagy lekerekítettsége, szélessége és az érzékenyebb bomlási folyamatoknál a reakció hőmérséklete feltűnően jelzi a kristályosodottsági állapotot. *Kalcitok* esetében a szennyezettség vagy gyengén-kristályosodottság megállapítására bevezették a disszociációs csúcs aszimmetriájának mérését szolgáló alak-indexet.

(Irodalom: CHATTAMAJ B. D. et al. 1973, FLÖRKE O. W. 1961, 1962, PANOV E. N. et al. 1967, SHADID K. A. – GLASSER F. P. 1970, SMYKATZ-KLOSS W. 1971, 1972, 1974b.)

**Ásványok polimorf módosulatainak elkülönítése.** Sok esetben lehetőséget nyújt a termoanalízis az *ásványok polimorf módosulatainak elkülönítésére*. Legismertebbek a pirit–markazit N<sub>2</sub>-atmoszférában történő elválasztási lehetősége az 530 °C-nál jelentkező rombos → szabályos inverzió jelenléte vagy hiánya alapján; az SiO<sub>2</sub>-vegyületek polimorf módosulatainak (kvarc, krisztobalit, tridimit) megkülönböztetési lehetőségei; vagy a kalcit és aragonit megkülönböztetése a rombos → trigonális módosulatváltozást jelző reakció alapján.

## EGYÉB TERMOANALITIKAI VIZSGÁLATOK

Ebben a fejezetben olyan módszereket említünk meg, melyek során nem, vagy nem közvetlenül az ásványok azonosítása, vagy azok tulajdonságainak megállapítása képezi a vizsgálat tárgyát, hanem a termikus görbékből leolvasható egyéb adatokból nyerhetünk a földtani kutatások számára hasznos információkat.

**Víztartalom-méréseken alapuló vizsgálatok.** Elsősorban fúrási szelvények rendszeres vizsgálata alkalmával az alacsony hőmérsékleten az agyagásványokból eltávozó *adszorptív és rétegeközi víztartalom* mérésével üledékes képződmények esetében nyomon követhetjük a diagenézis folyamatát (montmorillonit  $\longrightarrow$  illit átalakulás) vagy az üledékképződés oszcillációját, amikor az agyagásványok mennyiségének ill. minőségének változását jelző víztartalom eltérő szemcseméretű leülepedett anyag jelenlétére enged következtetni. Hidrotermális folyamatok nyomon követése esetén, az említett víztartalom-mérések a különböző hőmérsékletű és ásványasszociációjú zónákat jelölhetik ki.

A derivatográffal meghatározható, agyagásványokhoz rendelhető összes kötött víztartalom szoros korrelációt mutat *talajmechanikai* paraméterekkel (optimális víztartalom, plasztikus index stb.). A vizsgálatokat talajmechanikai és építésföldtani feladatok megoldásánál, építésföldtani térképek készítésénél lehet felhasználni.

(Irodalom: SZÖÖR GY. 1978.)

A *perlitek* olyan vulkáni kőzetek, melyek kristályos fázist rendszerint nem tartalmaznak, vagy a kristályos fázis (zeolit, kisztohalit, karbonát) mennyisége elenyésző az üveges fázishoz képest. Ennek ellenére az összes víztartalom és a víztartalom hőmérséklet-tartományok közötti megoszlása alapján a perliteket technológiai szempontból is megfelelően lehet osztályozni. A szürke, fekete perlitek 2–6%, az alacsonyabb hőmérsékleten duzzadó, nagy explozitási indexű zöld perlitek 6–8% víztartalommal rendelkeznek.

(Irodalom: PERLAKI E. – SZÖÖR GY. 1973.)

**Posztmagmatikus folyamatok vizsgálata.** Egyes esetekben a biotitokból meghatározott radiometrikus kor ellentmondásban van geológiai helyzetükkel. Azok a biotitok, amelyeknél a rétegtani kor nem egyezik a radiometrikus korrallal, hidratációt és részleges K-migrációt eredményező *posztmagmatikus folyamatok* által érintettek, s bár külsőre és

optikailag nem különböznek a normális biotitoktól, termikus tulajdonságaikban eltérnek. Míg a friss biotitok termikus görbéin csak magas hőmérsékleten (1200–1300 °C-on) történik a szerkezet szétbomlása, addig a vermikulitosodott biotit esetében 600–800 °C között jelentős vízvesztési lépcső jelentkezik (mennyisége szeparált biotitok esetében elérheti a 4–5%-ot).

(Irodalom: AFANASZJEV G. D. 1962.)

**A dekrepitációs hőmérséklet vizsgálata.** A kristályok keletkezésükkor gáz vagy cseppfolyós halmazállapotú idegen anyagokat tudnak magukba zárni. Ha az ilyen zárványokat tartalmazó ásványokat keletkezési hőmérsékletükre hevítjük, a folyadék vagy a gáz térfogata megnő, ezért mintegy szétrobbantja a bezáró ásványt. A *dekrepitációnak* nevezett jelenség hőmérsékletéből az ásvány keletkezési hőmérsékletére következtethetünk. Ha a vizsgálatokat porítatlan ásványmintákon végezzük, szerencsés esetben a dekrepitációs jelenséget a termogravimetrikus görbéken is észlelhetjük. Az ilyenkor észlelt folyamatok nem az eltávozó folyadék vagy a gáz okozta tömegvesztéséget jelzik, hanem a heves felszabadulási folyamatok következtében kipattogzó ásványszemcsék miatti tömegvesztéséget. Ezt igazolja, hogy ha lefedett mintatartóban végezzük ugyanannak a mintának a hevítését, az említett tömegvesztéséget nem észleljük.

**Szenek és szervesanyagok vizsgálata.** A termoanalízis jól használható *szenek* és kőzetekbe zárt *szervesanyagok* tulajdonságainak vizsgálatára. Szórt szervesanyagok esetében elsősorban a DTA görbén jelentkező, a szervesanyag kiégését jelző exoterm csúcs hőmérséklete nyújt értékes információkat a szervesanyag (és egyben a bezáró kőzet) átalakultsági fokára, szénültési állapotára vonatkozóan. Minél magasabb hőmérsékleten következik be azonos koncentrációjú szervesanyag elégeése, annál magasabb szénültési állapota. A tömegméréssel összekapcsolt vizsgálatok *szenek*, olajpálák esetében lehetővé teszik, hogy pontos információkat nyerjünk az égési – ill. inert atmoszférában végzett vizsgálatok során pedig – hőbomlási folyamatairól. Az oxidáló és inert atmoszférában felvett tömegvesztési görbék helyettesíteni tudják az immediát elemzést. Az inert atmoszférában felvett bomlási görbéből megállapítható a szén nedvességtartalma, majd a szárazdesztilláció során bekövetkező illóvesztés, mely az eltávozó gázokat és a kátrányt foglalja magába. A 900 °C utáni maradék a minta koksztartalma, mely a hamut és a fixkarbon alkotókat tartalmazza. Az oxigén jelenlétében felvett görbék általában igen bonyolultak, ezeken a bomlás és az égés egyes folyamatait észlelhetjük. Tömegállandóságig hevített szénminta maradéka szolgáltatja a minta hamutartalmát. Ugyanezt az eredményt érhetjük el, ha az inert atmoszférás hevítés során nyert kokszot levegőáramban utólag elégetjük. Az égési folyamatot égést segítő katalizátorok adagolásával segíthetjük elő. A mérések során a minták illótartalma 1–2%-os pontossággal meghatározhatók. A hamu- és nedvességmentes mintára számolt illótartalom a *szenek* minősítésére közvetlenül felhasználható.

A szerves széntartalom meghatározására a titrálással mért CO<sub>2</sub>-tartalom meghatározást tudjuk felhasználni abban az esetben, ha utóégető kemencével biztosítjuk, hogy a nem CO<sub>2</sub>-alakban felszabaduló bomlástermékek CO<sub>2</sub>-dá alakuljanak.

(Irodalom: BJUMAN B. A. et al. 1969, FÖLDVÁRI M. 1973, PATKÓ GY. 1971, REISZ K. – INCZÉDY J. 1979, WELTNER M. 1961, 1965.)

**Ősmaradványok vizsgálata.** A fosszilizáció korai szakaszaiban levő, tehát nem túl idős Mollusca-héjak termikus görbéiből a részfolyamatok értelmezése nélkül is, esetenként fajra jellemző adatokat lehet rögzíteni. Ez a vizsgálat lehetővé teszi, hogy morfológiai bélyegek alapján nem azonosítható, rossz megtartású *ősmaradványokat azonosítsunk*.

Ugyancsak fiatal gerincesek csont- és fogmaradványainak termikus görbéiből meghatározott CO<sub>2</sub>-mennyiség, az agyagásvány szerkezeti víztartalom és szervesanyag-tartalom arányából a lelet korára lehet következtetni. A módszer azon a tapasztalattal igazolt megfontoláson alapszik, hogy a fosszilizáció során a csontok szervesanyag-tartalma csökken, ezzel szemben meszesedik és nő az egyéb ásványi szennyezés tartalma.

(Irodalom: SZÖÖR GY. 1972, 1979.)



## IRODALOM

(kéziratos munkák \*-gal jelölve)

## RÖVIDÍTÉSEK

- A. Ch. = Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest.  
 A.G. = Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, Budapest.  
 Am. M. = The American Mineralogist, Menasha.  
 A.M.P. = Acta Universitatis Szegediensis, Acta Mineralogica et Petrographica, Szeged.  
 B.S.F. = Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris.  
 C.C.M. = Clays and Clay Minerals, Oxford—New York.  
 Cont. M. P. = Contributions to Mineralogy and Petrology, Berlin—Göttingen—Heidelberg.  
 É.J. = Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése, Budapest.  
 F.K. = Földtani Közlöny, Budapest.  
 I.A.N. Ser. G. = Izvesztija Akademii Nauk SzSzsZR, Szerija Geologicseszakaja, Moszkva.  
 J. Th. A. = Journal of Thermal Analysis, London—Budapest.  
 MÁFI Alk. = A Magyar Állami Földtani Intézet Alkalmi Kiadványa, Budapest.  
 M.M. = The Mineralogical Magazine, London.  
 Th. A. = Thermochimica Acta, Amsterdam.

\* \* \*

- AFANASZJEV G. D. 1962: Oszobennosztji szjud i polevüh spátov vázsnüje dja geochronologii. — A.G. 6.: 275—285.  
 ANTON O. 1969: Study on thermal transformation of pyrophyllite. — Rev. Roum. Geol. Geophys. Geogr. Serie de Geologie. 13.: 29—38.  
 ARLIDGE E. Z. — FARMER V. C. — MITCHELL B. D. — MITCHELL W. A. 1963: Infra-red, X-ray and thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. — Journal of Applied Chemistry 13.: 7—27.  
 ARSENIO I. — SABATIER G. 1958: Analyse thermique differentielle de quelques mineraux sulfures et arsenies de fer, nickel et cobalt. — B.S.F. 81.: 12—15.  
 BAILEY S. W. 1980: Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Comittee. — C.C.M. 48.: 73—78.  
 BÁRDOSSY GY. 1970: Possibilities of the joint application of X-ray diffractometer and derivatograph to the quantitative phase analysis of bauxites and similar rocks. — A.Ch. 63.: 267—277.  
 BÁRDOSSY GY. — DÓZSA L. — GECSE É. — KENYERES J. — SIKLÓS L. 1979: Bassanit és meta-bazaluminit a magyarországi bauxitban. — F.K. 109.: 111—119.

- BÁRDOSSY GY. – SAJGÓ CS. 1968: Aluminite in Bauxitlagerstätten von Szöc, Ungarn. – *A.G.* 63.: 3–10.
- BASTA E. Z. – ABDEL KADER Z. 1969: The mineralogy of Egyptian serpentines and talc-carbonates. – *M.M.* 37.: 394–408.
- BATHIASVILI T. V. 1972: Termograficeszkoje izsledovanijje ceolitov srednyecenovüh vulkano-gennüh tolscs Gruzii. – Tbiliszi.
- BAYLISS P. 1964: Some properties of alunogen from New South Wales. – *Am. M.* 49.: 1763–1766.
- BJUMAN B. A. – IVANOVA B. P. – KRASZAVINA T. N. 1969: Primenénijja termiceszskovo analiza dja opregyelenijja sztyepeni metamorfizma grafitszoderzhcsih mramorov narodnaja szangulen. – *I.A.N. Ser. G.* 8.: 125–132.
- BRADLEY W. F. – WEAVER C. E. 1956: A regularly interstratified chlorite-vermiculite clay mineral. – *Am. M.* 41.: 497–504.
- CHATTAMAJ B. D. – DUTTA S. N. – IYENGAR M. S. 1973: Studies on thermal decomposition of calcium carbonate in the presence of alkali salts. – *J.Th.A.* 5.: 43–49.
- CHUKHROV F. V. – ZVYAGIN B. B. – GORSKHOV A. I. – ERMILOVA L. P. – RUDNITSKAJA E. S. 1968: O hrizokollah. – *I. A. N. Ser. G.* 6.: 29–44.
- CLAYTON T. 1980: Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. – *M.M.* 43.: 931–937.
- CVETKOV A. I. – VALJASCSIHINA E. P. 1955: Termoanaliticeszskije karakteriki szulfátnüh mineralov. – *Trudü Insztituta Geologiceszskih Nauk.* 157.: 30–107.
- 1958: Termoanaliticeszskij karakterisztki nyekotorüh szulfidov zseleza i médi. – *Trudü Insztituta Geologii Rudnüh Mesztorozszenij Petrografii, Mineralogii i Geochimii.* 30.: 3–36.
- CVETKOV A. I. – VALJASCSIHINA E. P. – PILOJAN G. O. 1964: Differenciálnüj termiceszski analiz karbonátnüh mineralov. – Moszkva.
- \*DOBOSI K. 1978: Magyarországi aluminium-szulfátásványok mineralógiai–krisztallográfiai vizsgálata. – Szakdolgozat. ELTE TTK Ásványtani Tanszék.
- DUNNE J. A. – KERR P. F. 1961: Differential thermal analysis of galena and clausthalit. – *Am.M.* 46.: 1–11.
- ELSHOLTZ L. – SELMECZINÉ ANTAL P. – SELMECZI B. 1974: Kingit előfordulás Magyarországon, a kingit derivatogramja. – *F.K.* 104.: 328–335.
- ERDÉLYI J. – KOBLENZ V. – TOLNAY V. 1957: A nagybörzsönyi agyagásvány és az ércesedés néhány újabb kísérő ásványa. – *F.K.* 87.: 400–418.
- ERDEY L. – PAULIK F. 1963: Derivatographische Untersuchung der Bauxite. Thermische Zersetzung des Hidrargillits. – *A.Ch.* 21.: 1–24.
- FANFANI L. – NUNZI A. – ZANAZZI P. F. 1970: The crystal structure of roemerite. – *Am.M.* 55.: 78–89.
- FARKAS L. – KÜRTHYNÉ KOMLÓSI J. 1981: Az aluminite szerkezeti vizsgálata röntgendiffrakciós és termoanalitikai módszerrel. – *É.J. az 1979. évről.*: 515–523.
- FAZEKAS V. – KÓSA L. – SELMECZI B. 1975: Ritkaföldfém ásványosodás a Soproni-hegység kristályos paláiban. – *F.K.* 105.: 297–308.
- FIEDLER G. – WAGNER R. 1967: Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Montmorillonit mit dem Derivatographen. – *Zeitschr. f. Angewandte Geol.* 13.: 262–266.
- FLEISCHER M. – FAUST G. T. 1963: Studies on Manganese Oxide Minerals. VII. Lithiophorite. – *Schweizer. Mineral. Petrogr. Mitt.* 43.: 197–216.
- FLÖRKE O. W. 1961: Untersuchungen an feinkristallinem Quarz. – *Schweizer. Mineral. Petrogr. Mitt.* 41.: 311–327.
- 1962: Untersuchungen an amorphem und mikrokristallinem SiO<sub>2</sub>. – *Chemie der Erde.* 22.: 91–110.



- FÖLDEVÁRI M. 1973: Metamorf kőzetek szervesanyag tartalmának vizsgálata derivatográfál szénült-ségi fok szempontjából. — *É.J. az 1971. évről.*: 297–301.
- FÖLDEVÁRINÉ VOGL M. 1958: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a föld-tani nyersanyagkutatásban. — *MÁFI Aik.*, Budapest.
- FREEMAN A. G. 1966: The dehydroxylation behavior of amphiboles. — *M.M.* 35.: 953–957.
- FRONDEL C. — BAVER L. H. 1955: Kutnahorit, a Mn-dolomite. — *Am.M.* 40.: 748–760.
- GOUT R. — JOUBERTHIE P. 1976: Effects des actions mécaniques sur les principaux constituants des bauxites. — *Travaux de l'ICSOBA No. 13.*: 411–419.
- GRASSELLY GY. — KLIVÉNYI E. 1956: Concerning the thermal properties of the Manganese oxides of higher valencies. — *A.M.P.* 9.: 15–32.
- 1957: Method for the determination of the mineral composition of sedimentary manganese oxide ores on the basis of their thermal properties. — *A.M.P.* 10.: 33–46.
- GRIM R. E. — KULBICKI G. 1961: Montmorillonite: high temperature reactions and classification. — *Am.M.* 46.: 1329–1369.
- HAYASHI H. — KOSHI K. — HADAMA A. — SAHABE H. 1962: Structural change of pyrophyllite by grinding and its effect on toxicity of the cell. — *Clay Science.* 1.: 99–107.
- HEFLIK W. — ZABINSKI W. 1969: A chromian hydrogrossular from Jordanow, Lower Silesia, Poland. — *M.M.* 37.: 241–243.
- HEIDE K. 1967: Die Verwitterung des Kieserits. — *Chemie der Erde.* 26.: 133–139.
- 1969: Termometrische und kinetische Untersuchungen der endothermen Umbildungsreaktionen des Epsomits. — *J.Th.A.* 1.: 183–194.
- IVANOVA V. P. 1961: Termogrammü mineralov. — *Zapiski Vseszojuznovo Mineralogiceszkovo Obscesztva.* 90.: 50–90.
- JÓNÁS K. — SOLYMÁR K. 1970: Preparation, X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium substituted goethite. — *A.Ch.* 66.: 383–394.
- KASHKAI M. A. — BABAEV I. A. 1969: Thermal investigations on alunite and its mixtures with quartz and dickite. — *M.M.* 37.: 128–134.
- KASTNER M. — KEENE J. B. — GIESKES J. M. 1977: Diagenesis of siliceous oozes I: Chemical controls on the rate of opal-A to opal cT transformation — an experimental study. — *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 41.: 1041–1059.
- KODAMA H. 1966: The nature of component layers of rectorite. — *Am.M.* 51.: 1035–1055.
- KONTA J. — MRAZ L. 1961: Dillnite and its relation to zunyite. — *Am.M.* 46.: 629–636.
- KOPP O. C. — KERR P. F. 1957: DTA of Sulfides and Arsenides. — *Am.M.* 42.: 445–454.
- 1958a: Differential thermal analysis of sphalerite. — *Am.M.* 43.: 732–748.
- 1958b: Differential thermal analysis of pyrite and markasite. — *Am.M.* 43.: 1079–1097.
- KRISTÓF J. — INCZÉDY J. — PAULIK J. — PAULIK F. 1979: A simple device for continuous and selective detection of water vapour evolved during thermal decomposition reaction. — *J.Th.A.* 15.: 151–157.
- LAMPHAM D. L. 1958: Structural and chemical variation in chromium chlorite. — *Am.M.* 43.: 921–956.
- LEVY C. 1958: Analyse thermique différentielle des minéraux sulfures. — *B.S.F.* 81.: 29–34.
- LEWIS J. F. 1970: Chemical composition and physical properties of magnetite from the ejected plutonic blocks of the Soufriere volcano, St. Vincent, West Indies. — *Am.M.* 55.: 793–807.
- LOMBARDI G. 1977: For better thermal analysis. — *ICTA, Istituto di Mineralogia e Petrografia Dell'Università Di Roma, Roma.*
- MACKENZIE R. C. 1957: The differential thermal investigation of clays. — London.
- 1962: *Scifax Differential Thermal Analysis Data Index.* — London.

- MACKENZIE R. C. 1970: Differential thermal analysis. — London—New York.  
 — 1974: Highways and byways in thermal analysis. — *Analyst* 99.: 900–912.
- MACKENZIE R. C. — RITCHIE P. F. S. 1971: Peak areas and heats of transition of DTA temperature standards. — *Proceedings third ICTA, Davos, Th. A. 1.*: 441–452.  
 — 1975: Further information on peak areas and heats on transition of DTA temperature standards. — *Revue Generale de Thermique Fr.* 159.: 218–222.
- MAHKHMUDOVS S. A. 1962: Apophyllite from the Kedabel district. — *Izvest. Akad. Nauk. Azerbaidzhan S.S.R. Ser. Geol. Geograf. Nauk i Nefti.* 5.: 33–38.
- MAUREL P. C. 1964: Types de reaction d'oxydation observes au cours de l'analyse thermique differentielle dans l'air de mineraux sulfures et arsenies de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Pb. — *B.S.F.* 87.: 377–385.
- McADIE H. G. 1971: Thermal Analysis Standards. Need and realization. — *J.Th.A.* 3.: 79–102.
- MERKLE A. B. — SLAUGHTER M. 1968: Determination and refinement of the structure of heulandite. — *Am.M.* 53.: 1120–1138.
- MUMPTON F. A. 1960: Clinoptilolite redefined. — *Am.M.* 45.: 351–369.
- NEMECZ E. 1973: *Agyagásványok.* — Budapest.
- Nomenclature in thermal analysis 1969: *Atalanta.* 16.: 1227–1230.
- PANOV E. N. — MURATOV I. G. — KASZATOV B. K. 1967: Izledovanyie variacii temperaturü prevracsennyja kvarca granitoid szeverovisztochnovo Zabajkajlja. — *Dokladü Akademii Nauk SzSzsZr.* 175.: 1359–1362.
- PASHKEVICH L. A. 1975: Thermographic study of low quality bauxites. — In: *Mineralogical and Technological Evaluation of Bauxites. VÁMI—FKI: Budapest.*
- PATKÓ GY. 1971: Korszerű műszerek alkalmazása a szénvizsgálatban. — *Tatabányai Szénbányák Műszaki Közgazdasági Közleményei.* 11.: 115–120.
- PAULIK F. — GÁL S. — ERDEY L. 1963a: Determination of the pyrit content of bauxites by thermal methods. — *Analytica Chimica Acta* 29.: 381–394.
- PAULIK F. — LIPTAY G. — ERDEY L. 1963b: Die Bestimmung von Kalcit, Magnesit und Dolomit nebeneinander mit Hilfe des Derivatographen. — *Periodica Polytechnica* 7.: 177–184.
- PAULIK F. — PAULIK J. 1963: *Termoanalízis.* — Budapest.  
 — 1972: Kinetic studies of thermal decomposition reactions under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions by means of the derivatograph. — *Th. A. 4.*: 189–198.  
 — 1973: Investigations under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions by means of derivatograph. — *J.Th.A.* 5.: 253–270.
- PAULIK F. — PAULIK J. — ERDEY L. 1961: Einfluss der im Inneren der Probe sich ausbildenden Atmosphäre bei den derivatographischen Untersuchungen. — *A.Ch.* 26.: 143–148.
- PAULIK J. — PAULIK F. 1971: Complex thermoanalytical method for the simultaneous recording of T, TG, DTG, DTA, TGT, DTGT, TD and DTD curves. — *Th. A. 3.*: 13–15.
- PÉCSINÉ DONÁTH É. 1963: A zeolitok termikus bomlásának vizsgálata DTA módszerrel. — *F.K.* 91.: 32–39.  
 — 1966: On the relationships between lattice structural and "zeolite water" in gmelinite, heulandite and scolecite. — *A.M.P.* 17.: 143–148.  
 — 1968: Some contribution to the knowledge of zeolites. — *A.M.P.* 18.: 127–141.  
 \* — 1969: A zeolitok jellegzetes víztartalmának és szerkezetének kapcsolatáról. — *Kandidátusi értekezés.* Budapest.
- PERLAKI E. — SZÖÖR GY. 1973: The perlites of the Tokaj Mountains. — *A.G.* 17.: 85–106.
- PETERS T. J. 1963: Mineralogie und Petrographie des Totalserpentins bei Davos. — *Schweizer. Mineral. Petrogr. Mitt.* 43.: 529–685.

- von RAHDEN H. V. R. — von RAHDEN M. J. E. 1972: Some aspects of the identification and characterization of 14 Å chlorites. — *Minerals Science and Engineering*. 4.: 43–66.
- REISZ K. — INCZÉDY J. 1979: Investigation of complete oxidation of organic materials by means of derivatograph. — *J.Th.A.* 16.: 421–432.
- SABELLI C. — FERRONI R. T. 1978: The crystal structure of aluminite. — *Acta Cryst. B.* 34.: 2407–2412.
- SCHMIDT E. R. — VERMAAS F. H. S. 1957: Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. — *Am.M.* 40.: 422–431.
- SELMECZI B. 1970: Pirit és kalcit egymás melletti derivatográfiás meghatározása. — *Magyar Kémiai Folyóirat.* 76.: 472–477.
- 1971: Application of the derivatograph in rock analysis. — *Hungarian Scientific Instruments*. No. 21.: 39–52. Budapest.
- SHADID K. A. — GLASSER F. P. 1970: Thermal properties of tridymite 25°C–300°C. — *J.Th.A.* 2.: 181–190.
- SHIROZU H. 1962: Thermal reaction of iron chlorites. — *Clay Science* 1.: 108–112.
- SMYKATZ-KLOSS W. 1964: Differential Thermo-Analysen von einigen Karbonat-Mineralen. — *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*. 9.: 481–502.
- 1966: Sedimentpetrografische und geochemische Untersuchungen an Karbonatgesteinen des Zechsteins. I. Methodischer Teil. — *Cont.M.P.* 13.: 207–231.
- 1967: Über die Möglichkeit der halbquantitativen Mineralbestimmung mit der DTA ohne Flächenintegration. — *Cont.M.P.* 16.: 274–278.
- 1970: Die Hoch-Tiefquarz Inversion als petrologisches Hilfsmittel. — *Cont.M.P.* 26.: 20–41.
- 1972: Das Hoch-Tief-Umwandlungsverhalten mikrokristalliner Quarze. — *Cont.M.P.* 36.: 1–18.
- 1974a: Differential thermal analysis. Berlin–Heidelberg–New York.
- 1974b: The determination of the degree of (dis)order of kaolinites by mean DTA. — *Chemie der Erde*. 33.: 358–364.
- STRUNZ H. 1970: Mineralogische Tabellen. — Leipzig.
- SZÖÖR GY. 1972: Molluszkahéjak elemzése derivatográfiás fingerprint módszerrel. — *F.K.* 102.: 54–73.
- 1978: Talajok derivatográfiás vizsgálata talajmechanikai, építésfoldtani felhasználásra. — *F.K.* 108.: 389–403.
- \* — 1979: Quarter és neogén fosszília anyag paleobiokémiai elemzése kronológiai, taxonális és fácies-tani kiértékeléssel. — Kandidátusi értekezés. Budapest.
- TAYLOR H. F. W. 1962: The dehydration of hemimorphite. — *Am. M.* 47.: 932–944
- TIEN PEI LIN 1968: Hydrobasaluminite and basaluminite in Cabanis formation. — *Am. M.* 53.: 722–723.
- TIEN PEI LIN — WAUGH T. C. 1969: Thermal and X-ray studies on earthy vivianite in Graneros Shale (Upper Cretaceous), Kansas. — *Am.M.* 54.: 1355–1362.
- TRAUTH N. — LUCAS J. 1968: Apport des methodes thermiques dans l'étude mineraux argileux. — *Bull. du Groupe Francais des Argiles*. 19.: 11–24.
- VEDDER W. — WILKINS R. W. T. 1969: Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. — *Am.M.* 54.: 482–509.
- VENIALE F. 1962: Effetto delle dimensioni delle fibre sul comportamento all'A.T.D. di un minerale de gruppo serpentino. — *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana*. 18.: 277–290.
- VINCENT E. A. — WRIGHT J. B. — CHEVALLIER R. — MATHIEW S. 1957: Heating experiments on some natural titaniferous magnetites. — *M.M.* 31.: 624–655.
- WARNE S. — BAYLISS P. 1962: DTA of cerussite. — *Am.M.* 47.: 1011–1023

- WELTNER M. 1961: Die derivatographische Analyse der thermischen Zersetzung von Kohlen. – Brennstoff Chemie. 42.: 40–46.
- 1965: Über die derivatographische Untersuchung der Verbrennung von Kohlen. – A.Ch. 43.: 89–98.
- WIEGMANN J. – HORTE C. H. – KRANZ G. 1966: Mineralanalytische Untersuchungen an Gliedern der Montmorillonitgruppe. – Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B. Miner-Lagerstätten. 11.: 317–342.
- WIESER T. 1974: Basaluminite in the weathering zone of Carpathian flysch deposits. – Mineralogica Polonica. 5.: 55–66.
- WIEWIORA A. – SZPILA K. 1975: Nickel containing regularly interstratified chlorite-saponite from Szklary Lower Silesia, Poland. – C.C.M. 23.: 91–96.
- WILSON M. J. – BERNOV M. L. – McHARDY W. J. 1970: Lithiophorite from the Lecht mines, Tomitoul Bannfshire. – M.M. 37.: 618–623.
- WOLSKA E. 1981: The structure of hydrohematite. – Zeitschrift für Kristallographie. 154.: 69–75.

## TARTALOM

<b>Bevezetés</b> . . . . .	3
<b>Ásványok kvalitatív azonosítása</b> . . . . .	7
Magmás kőzetek . . . . .	7
Üledékes kőzetek . . . . .	8
Metamorf kőzetek . . . . .	8
<b>Mennyiségi meghatározások</b> . . . . .	11
Tömegváltozás-mérés TG (DTG) görbe segítségével . . . . .	11
Termogáztitrimetriás analízis (TGT, DTGT) . . . . .	12
Csúshőmérséklet-mérés (DTA, T) . . . . .	12
Csúcsintenzitás, csúcsterület-mérés . . . . .	13
Egyéb mennyiségi meghatározási módszerek . . . . .	14
<b>Ásványok termikus adatai</b> . . . . .	15
Terméselemek . . . . .	15
Kalkogenidek . . . . .	16
Oxidok . . . . .	23
Hidroxidok és oxihidroxidok . . . . .	25
a) Hidroxidok . . . . .	25
b) Oxihidroxidok . . . . .	26
Szilikátok . . . . .	28
a) Nezoszilikátok . . . . .	28
b) Szoroszilikátok . . . . .	28
c) Inoszilikátok . . . . .	29
d) Filloszilikátok . . . . .	29
Valódi csillámok . . . . .	30
Kloritok . . . . .	30
1:1 típusú rétegszilikátok . . . . .	31
Kaolinit-félék . . . . .	32
Szerpentin-félék . . . . .	32
Agyagszillámok . . . . .	33
Szmektitek . . . . .	34
Vermikulitok . . . . .	36

Kevert szerkezetű agyagásványok . . . . .	36
Különleges agyagásványok . . . . .	37
e) Tektoszilikátok . . . . .	38
Zeolit-csoport . . . . .	38
Foszfátok . . . . .	42
Szulfátok . . . . .	44
Karbonátok . . . . .	49
Nitrátok . . . . .	54
Halogenidek . . . . .	54
<b>Ásványok kristálykémiai és kristályfizikai tulajdonságainak vizsgálata . . . . .</b>	<b>55</b>
Rácsszerkezetben jelentkező helyettesítések mérése . . . . .	55
A mágneses tulajdonságok vizsgálata . . . . .	56
A DTA görbék és az ásványok radioaktív tulajdonságai . . . . .	56
A kristályosodottsági fok, rendezettségi állapot vizsgálatok . . . . .	56
Ásványok polimorf módosulatainak elkülönítése . . . . .	58
<b>Egyéb termoanalitikai vizsgálatok . . . . .</b>	<b>59</b>
Víztartalom-mérésen alapuló vizsgálatok . . . . .	59
Posztmagmatikus folyamatok vizsgálata . . . . .	59
A dekrepitációs hőmérséklet vizsgálata . . . . .	60
Szenek és szervesanyagok vizsgálata . . . . .	60
Ősmeradványok vizsgálata . . . . .	61
<b>Irodalom . . . . .</b>	<b>63</b>



