

A KÖZETELEMLÉS NÉHÁNY PROBLÉMÁJÁRÓL

Írta: TOLNAY VERA

A szilikátos kőzetek elemzésére kidolgozott eljárások között jól bevált módszerek vannak, ezek közül a legmegfelelőbbet az elemzés pontossági igénye és más gyakorlati szempontok szerint választjuk ki. Azt gondolhatnánk, hogy a szilikátos kőzetek vizsgálati módszerei ma már annyira kiforrottak, hogy a vegyészre csak az ismert módszerek mechanikus alkalmazása vár. Ez távolról sincs így. Jelen beszámolóban azokkal a nehézségekkel szeretnék foglalkozni, melyeket a vegyésznek bizony sokszor igen fáradságos munka árán az elemzés menete közben kell leküzdenie.

Ilyen nehézségek adódnak pl. akkor, ha a szokványos mennyiség-nél (legalább 10 g) jóval kevesebb anyagból kell az elemzést elvégezni. Előfordult, hogy 0,2 g vizsgálati anyagból kellett a szokásos 14 alkotórészt meghatározni, s azonkívül a minta még jelentékeny mennyiségű bórt is tartalmazott.

Igen kevés anyag állt például rendelkezésre a kabai meteorit vizsgálatánál is (SZTRÓKAY — TOLNAY — FÖLDVÁRI-VOGL, 1961). A részletes és igen sok problémát nyújtó kémiai elemzést 2,3 g súlyú mintából végeztem el. A meteorit különleges összetétele és anyagi sajátosságai folytán az elemzéskor sajátos kezelési és eljárási módot kellett alkalmazni, ugyanis a szokásos mágneses elválasztás ez esetben nem volt keresztülvihető. Új megoldásként a minta porát sósavban (1 : 1) oldottam. A későbbi mikroszkópos és röntgenvizsgálatok (SZTRÓKAY K. megállapítása szerint) igazolták, hogy a sósavas eljárás alkalmazása sikeres kezelési módnak bizonyult az oxidos, szulfidos és szilikátos elegyrészek különválasztására.

Az ilyen esetekben, amikor a vizsgálati minta mennyisége kevés és még különleges alkotórészeket is tartalmaz, nagy segítséget adnak az előzetes színképelemzés adatai. Ezek birtokában jól át tanulmányoznunk az elemzés menetének minden egyes lépését, vagyis elemzési tervet kell kidolgoznunk s csak azután kezdhetünk hozzá a kémiai elemzés végrehajtásához.

1. táblázat

	a)	b)
SiO ₂	48,00%	48,00%
TiO ₂	0,61	0,61
Al ₂ O ₃	18,38	18,38
Fe ₂ O ₃	6,87	nyom
FeO	0,19	0,19
MnO	0,20	0,20
CaO	4,28	4,28
MgO	4,93	4,93
K ₂ O	4,54	4,54
Na ₂ O	0,91	0,91
—H ₂ O	1,47	1,47
+H ₂ O	4,07	4,07
CO ₂	1,39	1,39
P ₂ O-	0,15	0,15
HCl-ban oldható SO ₃	0,16	0,16
S	5,70	5,52
	101,85%	Fe: 4,81
—O	2,85	—
	99,00%	99,79%

Még ha elegendő anyaga is van a vegyésznek és szükség esetén az elemzés részben vagy egészben megismételhető, akkor is bőven adódnak megoldásra váró problémák.

Egy mecseki kőzetminta vizsgálatával kapcsolatban merült fel az a kérdés, hogy a minta tartalmaz-e ankeritet, vagy csak kezdődő ankeritesséssel állunk szemben. A kérdést a minta sósavban oldható részének elemzési adataiból számított mol-arányok és a DTA vizsgálatok eredményének egybevetésével lehetett csak teljes biztonsággal megoldani (KOBLENCZ—TOLNAY, 1961).

Más jellegű nehézséget okozott egy viszonylag nagy kén-tartalmú bükkszéki kőzet kémiai elemzése, amelynek adatait az 1. táblázat tünteti fel. Az a) oszlop a szokásos elemzési eljárással nyert adatokat tartalmazza. Az eredmények végösszege 101,85%. Ha ebből levonjuk a kénrel egyenértékű oxigént, akkor 99,0%-ot kapunk, tehát semmiképpen sem elfogadható eredményt. A minta a feltüntetetten kívül nem tartalmazott más alkotórészt. A zavart a pirit jelenléte okozta, melyet a geológus előre nem jelzett, sőt a kén meghatározását sem kérte. Miután a szokványos elemzési eljárás nem vezetett eredményre, most már tudva, hogy pirit jelenlétével kell számolni, az elemzési eljárást oly módon változtattam meg, hogy egy körülményes művelettel a pirit vas- és kén-tartalmát külön meghatároztam. Az így nyert eredményeket a b) jelű oszlopban tüntettem fel.

Általában azt mondhatjuk, hogy néhány tizedszázaléknál nagyobb kén-tartalmú kőzetnél — ha teljes elemzést kell készíteni — nagyon fontos, hogy ismerjük a kőzetben előforduló kén kötési formáját.

A kén-tartalmon kívül zavart és problémát okoz a kőzeteknek a szokatlanul nagyobb szerves anyag tartalma is. Ilyen esetekben a kőzet kötöttvíz-tartalmát a szokásos *Penfield*-módszerrel nem tudjuk meghatározni, mert a kőzetminta hevítésekor szerves párlatok, kátrányos termékek távoznak el. A legkisebb hibát akkor követjük el, ha a minta kötöttvíz-tartalmát az izzítási veszteségből számítjuk ki a külön meg-

határozott szerves anyag tartalom le-
számításával. Az utóbbit — megkö-
zelítőleg — a szerves szén tartalomból
egy tapasztalati faktor segítségével
számítjuk ki.

Ha a szerves anyagon kívül a
mintában még kén is van, akkor a fel-
adat tovább bonyolódik. Helyes ered-
ményt csak úgy tudunk megadni, ha
a kén kötési formáját sikerül megha-
tározni. Ilyen esetben tehát különböző
kénmeghatározásokat kell elvégezni,
hogy megtudjuk, hogy a kénből meny-
nyi van: 1. sósavban oldható szulfát,
2. sósavban oldhatatlan szulfát, 3. sósavval elbontható szulfid, 4. só-
savval el nem bontható szulfid és 5. szerves anyaghoz kötött alakban
jelen. Ezen adatok birtokában hosszadalmas és jól átgondolt számítá-
sok alapján kiszámíthatjuk azt az egyenértékű oxigénmennyiséget, mel-
lyet a különböző kötésben levő kéntartalmak miatt a végösszezből le
kell vonnunk.

A szerves anyagokat tartalmazó kőzetminták kéntartalma zavar-
hatja a már említett kötöttvíz-tartalomnak az izzítási veszteségből
történő meghatározását. Ugyanis, ha a mintában Ca, vagy Ba van jelen,
akkor izzításkor a szulfidok és a szulfátok egy része visszamarad Ca-,
illetve Ba-szulfát alakban és ilyen módon a valódi értéknél kisebb izzí-
tási veszteséget kapunk. Ezt a hibát csak úgy küszöbölhetjük ki, ha az
izzítási veszteségben is külön meghatározzuk a szulfáttartalmat.

Már az eddigiekből is látszott, hogy a közetelemzés zavaró tényezői
között milyen jelentős a kén szerepe. A továbbiakban néhány kiragadott,
érdekesebb példán szeretném bemutatni, hogy a kén jelenlétének, illetve
kötési formájának ismerete nélkül nem lehetünk biztosak elemzési
eredményünkben. Jó példa erre egy Sümegről származó bauxitminta
elemzése (2. táblázat). A táblázat *a)* rovatában a szokásos elemzési
eljárással nyert adatok vannak feltüntetve. Bár a végösszeg elfogadható-
nak bizonyult, feltűnt a minta szokatlanul nagy, mintegy 50%-nyi
összes víztartalma. A mintából ekkor DTA elemzést készítettünk, ennek
alapján megállapítottuk, hogy a bauxitmintában jelentős mennyiségű
aluminit $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ van jelen. Az elemzési eljárást most
már ennek ismeretében, a kén meghatározására is kiterjesztve, módosít-
tottuk. A helyes eredményeket a *b)* rovat tünteti fel.

Ugyancsak a kén jelenléte okozott megoldhatatlannak látszó prob-
lémát egy rudabányai kőzetmintában. Itt a nehézséget az okozta, hogy a
mintában egymás mellett volt jelen savban oldható szulfát, savban old-
hatatlan szulfát, pirit, Ca, Mg, Ba és nagyon sok CO_2 . A geológus azzal

2. táblázat

	<i>a)</i>	<i>b)</i>
SiO_2	1,42%	1,42%
TiO_2	0,03	0,03
Al_2O_3	44,68	44,68
Fe_2O_3	0,55	0,55
CaO	nyom	nyom
MgO	nyom	nyom
— H_2O	12,17	12,17
+ H_2O	40,72	24,04
SO_3	—	16,70
	99,57%	99,59%

3. táblázat

Sor-szám	1:1 arányú természetes anyagkeverék	Az 1000 C°-ra felhevített anyag CO ₂ -tartalma (witherit=100)
1.	BaCO ₃	100,0
2.	BaCO ₃ + BaSO ₄	100,2
3.	BaCO ₃ + dolomit	99,2
4.	BaCO ₃ + CaSO ₃ · 2H ₂ O	83,6
5.	BaCO ₃ + pirit	64,6
6.	BaCO ₃ + BaSO ₄ + dolomit + CaSO ₄ · 2H ₂ O	85,1
7.	BaCO ₃ + BaSO ₄ + dolomit + CaSO ₄ · 2H ₂ O + pirit	67,9

a kéréssel fordult hozzánk, hogy van-e a kőzetben BaCO₃ (witherit). Mi erre a kérdésre akkor nem tudtunk választ adni, mert ha sósavban oldható szulfát van jelen a mintában — és ezt ki is tudtuk mutatni — akkor az összes BaCO₃ az oldáskor leválik BaSO₄ alakjában.

A kérdés megoldásához megkíséreltük a DTA-t segítségül venni. Mivel azonban a witherit bomlása 1340 C°-on, tehát a készülékünkkel

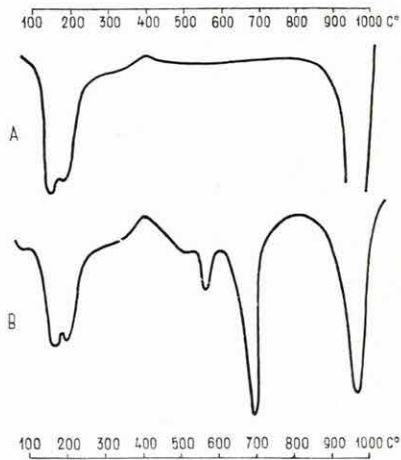
mérhető határon túl következik be (FÖLDVÁRINÉ VOGL M., 1958), átalakulási csúcsai viszont beleesnek a dolomit hőbomlási tartományába, ez az út sem bizonyult járhatónak.

Ezért modellkísérletet végeztem a természetes anyagok 1:1 arányú keverékével. Mindegyik keveréket 1000 C°-ra hevítve, meghatároztam a visszamaradt CO₂-tartalmat. A kísérletek azt mutatták, hogy a BaCO₃ bomlása 1000 C°-ig csak gipsz jelenlétében következik be és még nagyobb lesz ez a bomlás, ha pirit is van jelen.

Nagy mennyiségű CaSO₄-nek a witherit bomlására gyakorolt hatását DTA-val is megkíséreltük követni. Az 1. ábrán látható DTA felvétel A) görbéje witherit és gipsz keverékéről készült, a gipsz jelentős feleslegben volt. A felvételen a gipsz jellemző csúcsán kívül 900 C° után hatalmas endoterm csúcsot kapunk, vagyis olyan csúcsot, mintha CaCO₃ bomlott volna. A DTA után visszamaradt anyagban el nem bomlott karbonátot már nem tudtunk kimutatni. Feltevésünk szerint a hevítés alatt cserebomlás lép fel és így keletkezik a BaCO₃-ból CaCO₃, ami 900 C° körül elveszti CO₂-tartalmát.

A DTA felvétel B) görbéje witherit

3. táblázatban feltüntetett ter-



1. ábra. Gipsz hatása a witherit bomlására. (SZÉKELY Á. felv.)

Jelmagyarázat: A = witherit és gipsz keveréke; B = witherit, gipsz és pirit keveréke
Fig. 1. Influence du gypse sur la courbe de DTA de la witherite. (d'après Á. SZÉKELY)

Légende: A = mélange de witherite et de gypse; B = mélange de witherite, de gypse et de pyrite

Рис. 1. Действие гипса на разложение витерита. (по А. СЕКЕИ)

Объяснение: А = смесь витерита и гипса; В = смесь витерита, гипса и пирита

rit, gipsz és pirit keverékéről készült. A gipsz endoterm és a pirit exoterm csúcsa után több endoterm csúcs jelzi azt, hogy a cserebomlásokkal keletkezett különböző karbonátok fokozatosan elvesztik CO₂-tartalmukat.

Az utóbbi kísérletek eredményeként megállapítható, hogy a kőzet witherit tartalma az említett izzításos eljárással csak akkor határozható meg, ha a minta nem tartalmaz a witherithez képest jelentős mennyiségű gipszet, vagy piritet.

E példákon azokat a nehézségeket kívántam bemutatni, melyek a szilikátos kőzetek elemzésénél felléphetnek és amelyek leküzdése nagy gyakorlatot és körültekintést igényel. Egyes problémák — elvi okokból — csupán kémiai elemzéssel egyáltalán meg sem oldhatók. Ezekkel a problémákkal a legújabb szakirodalom is állandóan foglalkozik.

IRODALOM

- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1958: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban. — Földt. Int. Alk. Kiadv.
KOBLENCZ V. — TOLNAY V. 1961: Az ankeritek termikus bomlásának tanulmányozása. — Földt. Int. Évi Jel. az 1957—58. évről, p. 369.
SZTRÓKAY K. I. — TOLNAY, V. — FÖLDVÁRI-VOGL, M. 1961: Mineralogical and chemical properties of the carbonaceous meteorite from Kaba, Hungary. — Acta Geol. 7. 1—2. p. 57.

SUR QUELQUES PROBLÈMES DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES ROCHES

par

V. TOLNAY

L'étude donne une récapitulation de certaines difficultés de l'analyse chimique des roches siliceuse, qui se sont manifesté dans le laboratoire et qui ont été complètement ou partiellement résolues. L'auteur s'est occupée particulièrement de l'analyse des roches ayant une teneur en soufre ou en sulfate plus élevée que d'ordinaire et propose quelques procédés pour ces analyses.

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

В. ТОЛЬНАИ

Анализ силикатных пород часто связан с определенными трудностями. Статья рассматривает затруднения такого рода, имевшие место в лаборатории Института, которые были уже полностью или частично решены. Автор особенно занималась анализом пород с высоким содержанием серы или сульфатов и рекомендовала приемы для выполнения таких анализов.

Őslénytani vizsgálatok

