

J. J. GŁOGOCZOWSKI

CHARAKTERYSTYKA LIMONITÓW KRAJOWYCH PRZY POMOCY ANALIZY TERMICZNEJ RÓŻNICOWEJ

(7 rys.)

Характеристика местных лимонитов при помощи термического
дифференциального анализа

(7 рис.)

Thermal differential analysis of some limonites

(7 fig.)

Streszczenie. Opracowano nowy uproszczony sposób wykonywania analiz termicznych różnicowych. Do pomiarów doświadczalnych użyto gipsu, melanterytu oraz kilkunastu limonitów krajowych. Stwierdzono całkowitą przydatność tej uproszczonej metody dla analizy minerałów posiadających charakterystyczne zmiany termiczne w niskich temperaturach. Krzywe termiczne różnicowe limonitów, uzyskane przez autora metodą uproszczoną, odbiegają od kształtu krzywych opublikowanych ostatnio przez Kulpa i Tritesa, a zbliżają się do wyników uzyskanych w pracach dawniejszych. Różnica pomiędzy głównymi efektami endotermicznymi wynosi około 100°. Oprócz analiz termicznych różnicowych wykonano i przedstawiono wyniki analizy przez oznaczenie strat wagowych (dehydratacja).

Analizy termiczne różnicowe odnoszące się do limonitów, opisane w niniejszej pracy wykonane zostały w listopadzie i grudniu 1949 r. jako studium doświadczalne uproszczonej analizy termicznej różnicowej. Wykończenie tej pracy z powodu innych zajęć i badań odłożono na czas późniejszy. Obecnie wobec pojawienia się pracy J. L. Kulpa i A. F. Tritesa „O analizie termicznej różnicowej naturalnych tlenków żelaza” (w postaci dostępnego autorowi streszczenia w *Mineralogical Magazine* 216, marzec 1952) przystąpiono do zestawienia wyników i porównania tychże z danymi Kulpa oraz innymi opublikowanymi dotychczas w literaturze. Publikacja niniejsza jest celową z tego powodu, że uzyskane wyniki odbiegają od wyników Kulpa.

Badania termiczne wodorotlenków żelaza przeprowadzane były dość licznie i od dawna. Jak podaje H. Schwiersch, już w roku 1892 J. M. von Bemele zajmował się zagadnieniem zmian termicznych wodorotlenków żelaza.

Szczegółowe badania nad zachowaniem się wodorotlenków żelaza podczas ogrzewania ich do wysokich temperatur zapoczątkowane zostały głównie przez E. Posnjaka i H. E. Merwina 1919.

W pracy swej postawili oni hipotezę, że w naturze istnieją właściwie tylko dwie modyfikacje tlenków uwodnionych a mianowicie pręcikowy getyt i blaszkowaty lepidokrokityt (mika rubinowa). Wszystkie więc naturalne

tlenki żelaza tak zróżnicowane w literaturze mineralogicznej pod wielu nazwami można zaliczyć do jednej z tych postaci. Badacze późniejsi zasadniczo zgadzają się z powyższym poglądem, pomimo, że cyfrowe wyniki analiz chemicznych i termicznych niejednokrotnie bardzo silnie różnią się między sobą. Różnice te mają swe źródło prawdopodobnie w stosowaniu odmiennych metod oznaczania punktów krytycznych.

Szczegółowe badania rentgenograficzne, termiczne, oraz chemiczne doprowadziły do ugruntowania tego podziału. Według pracy A. L e w a n d o w s k i e g o nad systematyką naturalnych wodorotlenków żelaza, podanie jednej z greckich liter („ α ” lub „ γ ”) przed nazwą jednoznacznie określa przynależność omawianego minerału do grupy ciał krytalograficznie podobnych, bez względu na użytą nazwę. W przeważającej ilości przypadków zalicza się dziś getyt do szeregu „ α ”, zaś lepidokrokite i błyszcz rubinowy do szeregu „ γ ”.

Dla przykładu podajemy niektóre z danych opublikowanych z tego zakresu badań.

W najstarszej pracy J. M. v o n B e m m e l e n a podano, że kryształy getytu ulegają zmianie i rozkładowi dopiero powyżej 300°. O. M ü g g e znalazł jako temperaturę krytyczną 275° przy czym stwierdził, że już w temperaturze 220° zaczyna wydzielać się woda. F. H a b e r określa jako temperaturę krytyczną 290°. G. F. H ü t t i g i H. G a r s i d e oznaczają jako temperaturę maksymalnego oddawania wody 275° ale stwierdzają początek rozkładu w temperaturach wcześniejszych. N. S. K u r n a k o w i E. J. R o d e cytowani przez A. C. G i n d s b e r g a w „Eksperymentalna petrografia” (1951) podają temperaturę krytyczną odwadniania 270—280° jako charakterystyczną dla getytu.

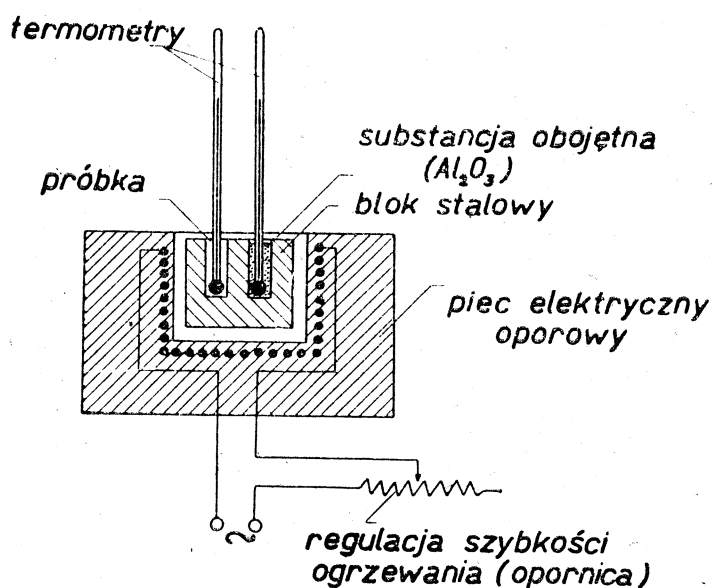
Zupełnie odmienne wyniki otrzymali E. S t e m p f e l —(320°) oraz P. A. T h i e s s e n i R. K ö p p e n, którzy dla syntetycznego getytu określili temperaturę rozkładu na 360°

Niektórzy z wyżej wymienionych badali równocześnie lepidokrokite znajdując dla niego wartości temperatur średnio o 20—50° niższe.

Zastosowany w niniejszej pracy sposób wykonania analizy termicznej przedstawia się następująco: blok stalowy z dwoma nawierconymi otworami umieszczony jest w piecu tyglowym elektrycznym (rys. 1). Szybkość nagrzewania regulowana jest ręcznie przy pomocy opornicy względnie autotransformatora regulacyjnego i utrzymuje się jednakowo, wzrastając około 5° na minutę. W tyglu stalowym umieszcza się w jednym z otworów substancję badaną, w drugim zaś wyprażony tlenek glinu jako substancję obojętną nie wykazującą zmian termicznych w zakresie temperatur do 500°. W obu substancjach umieszczono termometry rtęciowe o skali od 0—520°, w ten sposób, że zbiornik rtęci znajduje się w środku obu substancji nie dotykając ścianek tygla.

Pomiar wykonuje się przez jednostajne ogrzewanie tygla i odczytywanie co dwie minuty temperatur rejestrowanych przez obydwa termometry. Otrzymane wartości nanosi się na papier milimetrowy w ten sposób, że na osi odciętych oznacza się temperaturę próbki, zaś na osi rzędnych różnicę pomiędzy wskazaniem obu termometrów. Ten sposób nanoszenia różnic temperatury jest bardziej wskazany od używanego w niektórych publikacjach zagranicznych, gdyż wszelkie zmiany termiczne

są dokładniej umiejscowione w punktach, w których rzeczywiście występują.

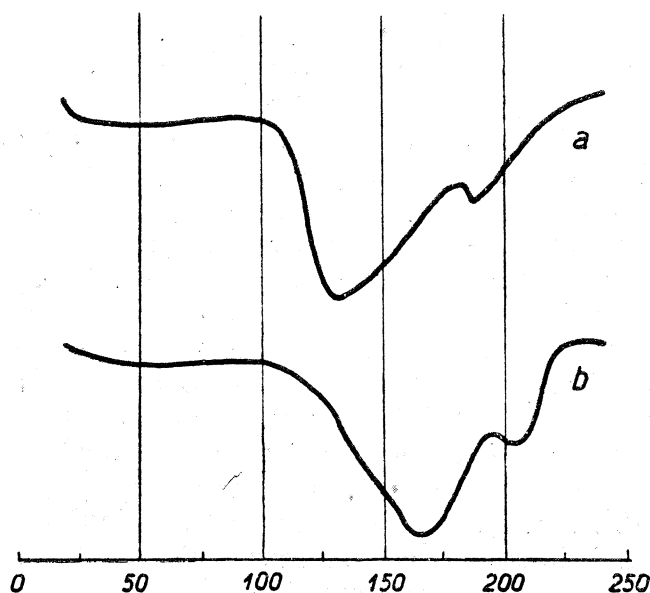


Rys. 1. Schemat urządzenia do uproszczonej analizy termicznej różnicowej

Рис. 1. Схема обстановки упрощенного термического анализа

Fig. 1. Simple device for differential analysis

Dla przykładu podano krzywą różnicową termiczną uzyskaną przy ogrzewaniu gipsu (rys. 2). Krzywa a przedstawia różnicę temperatur



Rys. 2. Krzywe termiczne różnicowe gipsu:

- a) różnica temperatur wykreślona w odniesieniu do temperatury próbki,
- b) różnica temperatur wykreślona w odniesieniu do temperatury bloku

Рис. 2. Термические дифференциальные кривые гипса

Fig. 2. Differential curve of gypsum related to the temperature of the sample (a) and the temperature of the block

w odniesieniu do temperatury próbki, krzywa b różnicę w odniesieniu do temperatury pieca (bloku). Jak widać z powyższego wykresu na krzywej a pierwsze załamanie odpowiadające początkowi oddawania wody w ilości półtora drobiny i przechodzeniu substancji w siarczan półwodny, zachodzi w temperaturze 105° , zaś maksimum tego odchylenia przypada na temperaturę 132° . Drugie odchylenie odpowiadające początkowi oddawania reszty wody przypada na temperaturę 183° z maksimum przy temperaturze 187° .

Na krzywej b pierwsze załamanie zachodzi w temperaturze 110° z maksimum odchylenia przy 165° . Drugie odchylenie przypada na temperaturę 197° z maksimum w temperaturze 204° .

Odpowiednie dane znane z literatury wynoszą 120° dla punktu pierwszego oraz 185° dla drugiego. W przypadku używania temperatury bloku — tygla jako temperatury odniesienia otrzymuje się fałszywy obraz zmian termicznych. Różnice wynoszą w naszym przypadku 5° jeżeli chodzi o początek pierwszego wychylenia oraz 33° w przypadku największej amplitudy pierwszego wychylenia. Drugie załamanie jest również przesunięte o 14° dla początku wychylenia i 17° dla maksimum.

Przesunięcie w położeniu punktów charakterystycznych wywołane jest tym, że tyleż właśnie wynosi różnica pomiędzy temperaturą próbki, a temperaturą substancji obojętnej (termicznie). Różnica 5° w momencie początkowego wychylenia w pobliżu 120° wywołana jest wydzielaniem wody zaabsorbowanej. W punkcie maksymalnego wychylenia krzywej w pobliżu 135° , różnica temperatur wywołana odawaniem przez gips $1\frac{1}{2}$ drobiny wody wynosiła w naszym przypadku 33° .

Podobnie w punkcie maksymalnego wychylenia w pobliżu 185° różnica wynosi 17° .

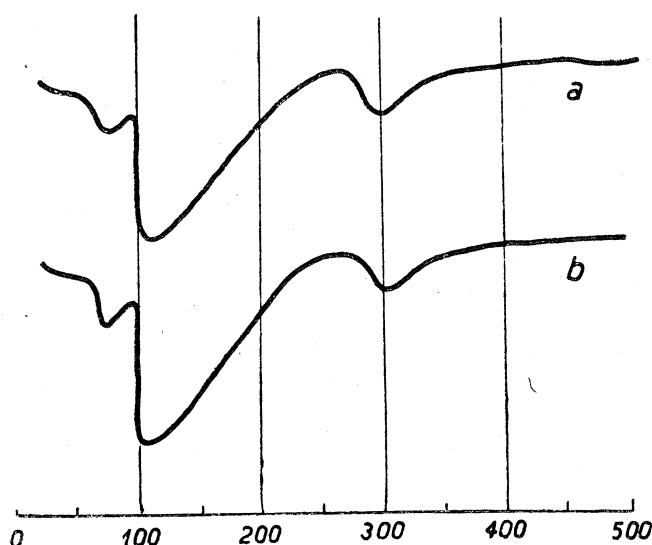
Tak więc w przypadku przyjęcia za temperaturę odniesienia na wykresie, temperatury substancji obojętnej (termicznie) względnie temperatury tygla, wszystkie punkty charakterystyczne zostaną przesunięte o tyle stopni ile wynosi różnica temperatur między obiema substancjami.

Powtarzalność wyników uzyskanych tą metodą jest bardzo dobra. Dla przykładu podaję dwie krzywe termiczne różnicowe uzyskane przy badaniu melanterytu „magnezowego“ dostarczonego przez T. Wiesera. Obydwie analizy termiczne przedstawione na rys. 3 wykonano w tych samych warunkach technicznych, jedynie ilość melanterytu użytego do badania jest w pierwszym przypadku większa aniżeli w drugim.

Z otrzymanych krzywych termicznych różnicowych należy wnosić, że w temperaturze 65° minerał ten traci jedną drobinę wody, przechodząc w sól sześćcio-wodną, a w 100° traci z kolei 5 drobin wody, przechodząc w związek jedno-wodny. Ostatnia drobina wody wydzielona zostaje w temperaturze 270° . Począwszy od temperatury 240° następuje utlenianie żelaza dwu wartościowego co zaznacza się w krzywej termicznej efektem egzotermicznym, zaburzonym jedynie w temperaturze 270° wydzielaniem ostatniej drobiny wody. Jak widać otrzymane krzywe są niemal identyczne — jedyną różnicą jest to, że wielkość wychyleń nie jest równa, co ma swoje źródło w różnej ilości użytej substancji. Wielkość bowiem efektów cieplnych jest zależna od pojemności cieplnej użytej substancji, a ta znów zależy nie tylko od ciepła właściwego, ale i od ilości substancji użytej do badania.

Metoda uproszczonej analizy termicznej różnicowej posiada jednak swoje ujemne strony. Mianowicie wskutek używania termometrów szklanych konieczne jest częste sprawdzanie skal które na skutek zmian cieplnych niewątpliwie występujących w rozgrzanym do 500° szkłe — mogą i ulegają zmianom. Niedogodności tej zapobiega użycie termoelementów i odpowiednich aparatów pomiarowych. Brak jednak tychże, spowodowany zniszczeniami wojennymi urządzeń Zakładu Mineralogii i Petrografii U. J., zmusił autora do posługiwania się termometrami, co okazało się możliwe w granicach zmian termicznych do 500°.

Jak stwierdzono, w późniejszych badaniach nie jest rzeczą konieczną każdorazowo przy wykonywaniu analiz przeprowadzanie kalibracji obu termometrów. Natomiast należy co pewien okres czasu sprawdzić czy



Rys. 3. Krzywe termiczne różnicowe malanterytu „magnezowego“

Рис. 3. Термические дифференциальные кривые „магнезиевого“ мелантерита

Fig. 3. Differential curve of magnesian melanterite

punkty termometryczne, np. temperatura wrzenia wody (100°) i temperatura wrzenia siarki (444,6°) znajdują się we właściwych punktach skali. W przypadku różnic należy wprowadzić odpowiednie poprawki. Odnosi się to specjalnie do termometru zanurzonego w substancji badanej.

Przystępując do wprowadzenia metody analizy termicznej różnicowej pierwszym tematem, który nasunął się, było zbadanie limonitów z Czernej i Starachowic, których okazy znajdują się w zbiorach Muzeum Zakładu Mineralogii i Petrografii U. J.

Seria tych badań obejmuje 14 okazów różniących się wybitnie między sobą zewnętrzną postacią skupienia i barwą od jasno-żółtych ziemistych (ochrowatych) utworów poprzez brązowe, ziemiste do prawie czarnych i twardych powłok (glasskopf).

Badane przez autora okazy znajdowały się około 40 lat w Muzeum i wskutek tego zawartość wody tych minerałów jest wybitnie mniejsza aniżeli tych samych minerałów znajdujących się w złożu pierwotnym.

Otrzymane wyniki analiz podano (rys. 4 i 5) dla przejrzystości tylko w postaci gotowych krzywych termicznych różnicowych, nie przytaczając długich kolumn cyfrowych, które dla jednego tylko oznaczenia wynoszą około 400 cyfr. Odczytywanie wskazań termometrów podczas analizy odbywało się każdorazowo co 2 minuty w ciągu 1,5 godziny potrzebnej do ogrzania pieca do temperatury 500°.

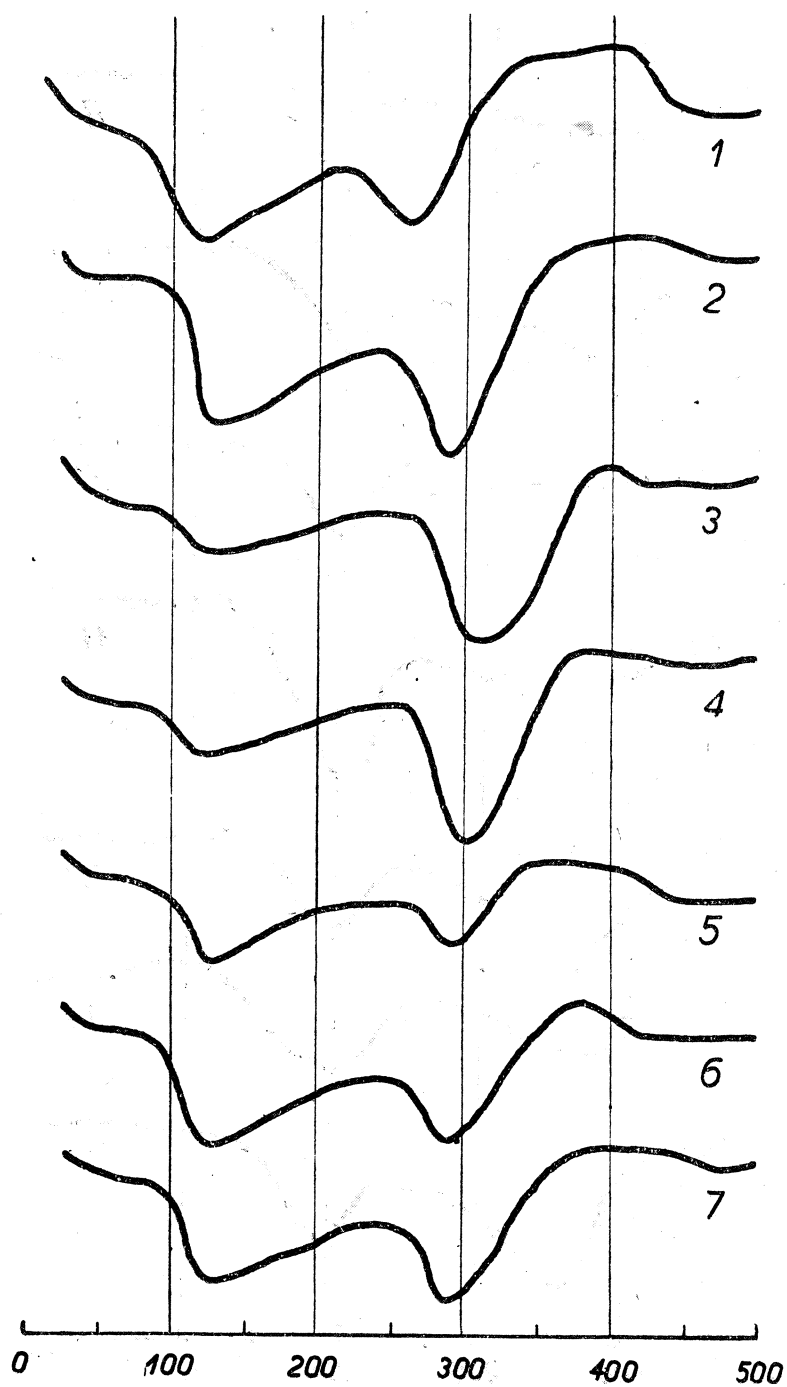
Jak widać z otrzymanych wykresów wszystkie badane limonity wykazują dwie charakterystyczne zmiany termiczne: pierwszą w zakresie temperatur 80—130° oraz drugą w interwale 260—300°. Jedynie w dwu przypadkach a mianowicie limonitu ziemistego jasno-żółtego (krzywa nr 1) oraz limonitu ciemno żółtego z Czernej (krzywa nr 2) — druga zmiana termiczna przesunięta jest do zakresu 230 do 280°. Małe różnice rzędu $\pm 10^\circ$ pomiędzy położeniem charakterystycznych interwałów zaliczyć należy na poczet obcych domieszek w badanych minerałach.

Niezależnie od uproszczonej analizy termicznej różnicowej opisanych limonitów wykonane zostały na tym samym materiale analizy termiczne strat ogrzewania i wykreślone krzywe dehydratacji 4-ch próbek spośród przebadanych minerałów. Analizę wykonywano w sposób następujący: odważoną próbkę w ilości około 1 g utartego na proszek minerału umieszczano w miseczce platynowej i poddawano ogrzewaniu — początkowo w suszarce a następnie w piecu elektrycznym. Ogrzewano przez 3 godziny zaczynając od temperatury 50°, następnie stopniowo podnosząc temperaturę co 50° aż do 500°. Po każdym 3-godzinnym ogrzewaniu oznaczano stratę na wadze. Otrzymane wyniki naniesiono na wykres w dwojaki sposób: podając całkowity ubytek w procentach w miarę wzrostu temperatury — względnie zaznaczając ubytek w procentach w stosunku do poprzedzającego ważenia — a więc w postaci różnicowej.

Otrzymane (rys. 6 i 7) krzywe są bardzo charakterystyczne i w ogólnym zarysie zgadzają się z przebiegiem krzywych termicznych różnicowych. Zaznacza się na nich jedno duże przegięcie odpowiadające maksymalnemu oddawaniu wody przez próbkę w zakresie 200—300° u limonitu nr 1, 7 i 13, względnie w zakresie 250—350° dla limonitu nr 6. Niezależnie od tego występuje małe przegięcie z maksimum przy 200° u próbki nr 6 i przegięcie z maksimum przy 500° u próbki nr 1.

Interpretując otrzymane krzywe analizy termicznej różnicowej, jak i strat wagowych (odwodnienia) należałoby określić niemal wszystkie przebadane próbki limonitów jako getyt z wyjątkiem okazu nr 1, którego charakter krzywej zbliżony jest do lepidokrokitu. Minerał ten nie jest substancją jednorodną i zawiera substancję ilastą obok małych ilości substancji organicznych, ujawniających się jako nieznaczny efekt egzotermiczny w interwale 350—450°. Na jej obecność wskazuje zwiększona strata na wadze w przedziale 500—600° oraz mały efekt endotermiczny powyżej 430°. Możliwe jest również, że wskutek obecności tak substancji organicznych jak i ilastych przegięcie odpowiadające getytowi zostało przesunięte do temperatury niższej, zbliżając się w charakterze krzywej do lepidokrokitu.

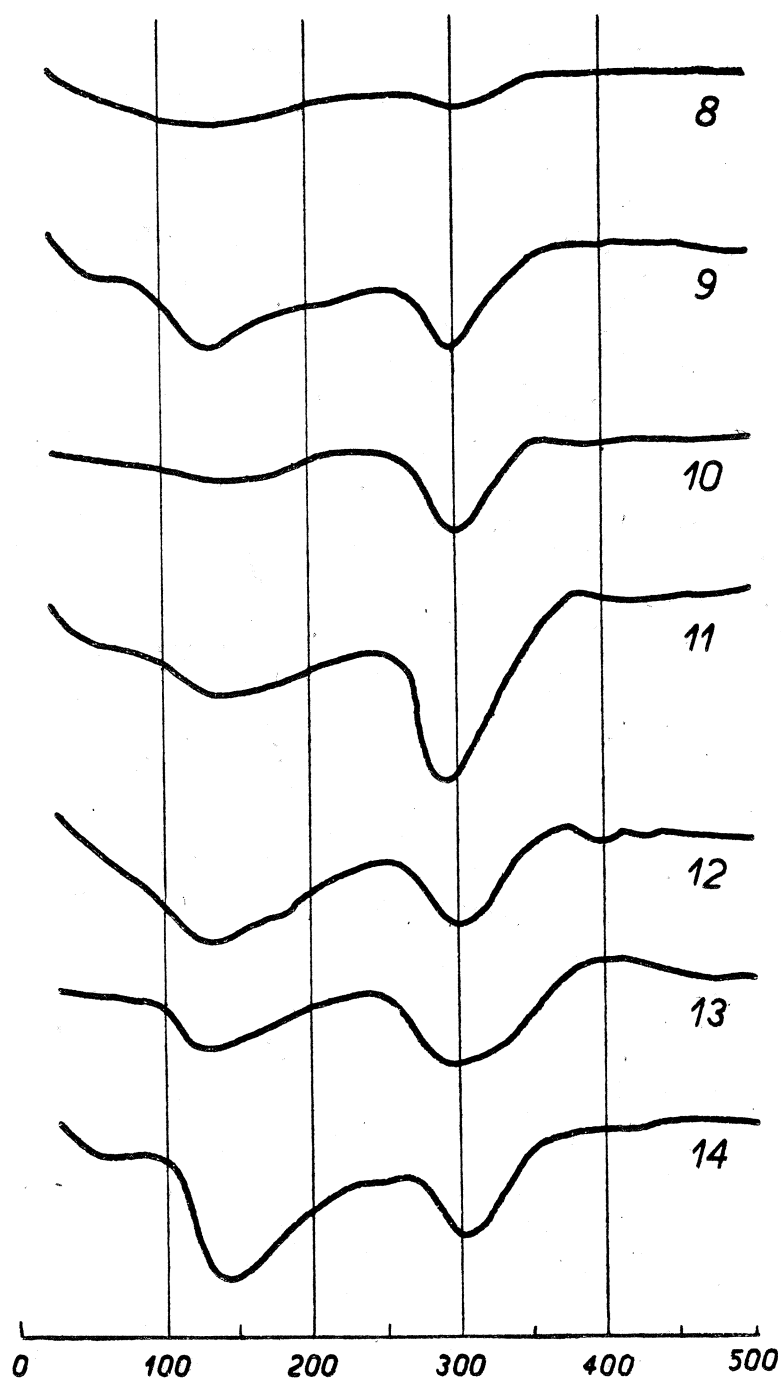
Bez przeprowadzenia szczegółowych badań trudno jest wytłumaczyć wszystkie anomalie występujące w krzywych tak różnicowych jak i strat na wadze. Ciekawe zwłaszcza jest powtarzanie się przegięcia na krzywej strat na wadze w zakresie 400—500°, występujące u próbek nr 6, 7 i 13.



- Rys. 4. Krzywe termiczne limonitów
- 1 — limonit ziemisty, jasno-żółty, miejsce pobrania nieznane
 - 2 — limonit ciemno-żółty
 - 3 — limonit stalowo-brązowy, zbity, pseudomorfoza po pirycie
 - 4 — limonit pręcikowaty, utwór naciekowy, stalowo-brązowy
 - 5 — limonit ziemisty, jasno-żółty, ochrowaty
 - 6 — limonit ziemisty, ciemno-żółty, granulki miękkie
 - 7 — limonit ziemisty, ciemno-żółty, granulki miękkie

Рис. 4. Термические кривые лимонитов

Fig. 4. Differential curves of various limonites



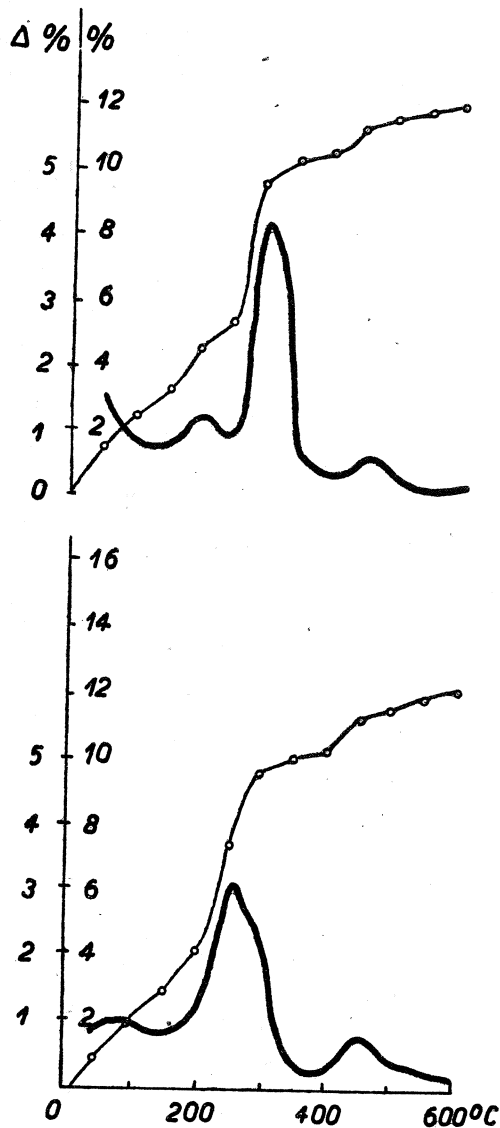
Rys. 5

- 8 — limonit czerwony
- 9 — limonit z manganem, powłoka twarda
- 10 — limonit żółto-brązowy z czarnymi przerostami
- 11 — limonit, skorupa czarna
- 12 — limonit czerwony
- 13 — limonit stalowo-brunatny
- 14 — limonit łuskowaty, stalowo-brunatny

Рис. 5. Термические кривые лимонитов

Fig. 5. Differential curves of various limonites

Pewne wyjaśnienie mogłyby dać szczegółowe analizy chemiczne oraz badania rentgenograficzne. Tych jednak ze względu na doświadczalny cha-



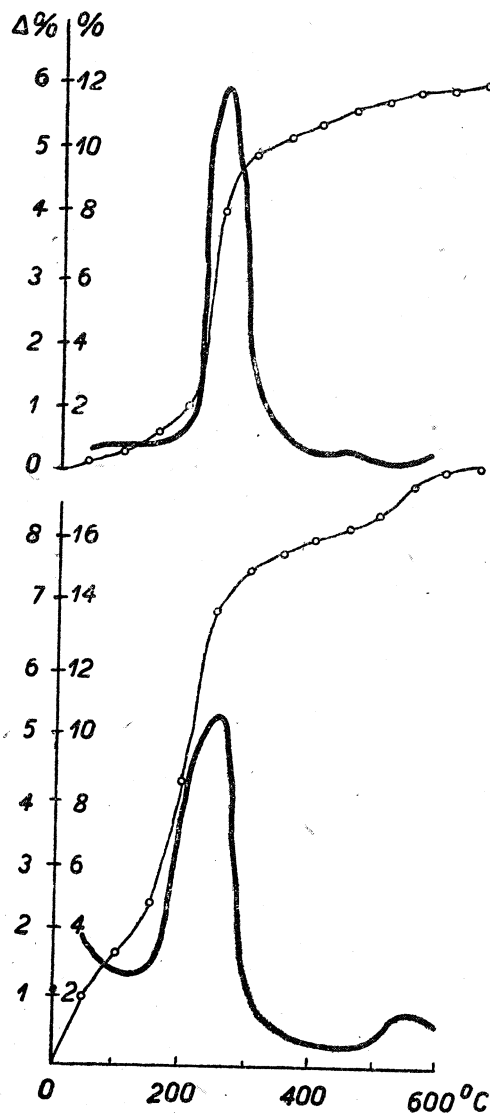
Rys. 6. Krzywe strat na wadze w czasie ogrzewania (odwadniania). Linia cienką punktowaną wykreślono krzywe całkowitych strat wagowych dla danej temperatury.

Linia grubą wykreślono stratę wagową w postaci różnicowej.

Góra — limonit nr 6, dół — limonit nr 7

Рис. 6. Кривые весовых потерь во время согревания (осушения)

Fig. 6. Curves showing weight losses during dehydration



Rys. 7. Krzywe strat na wadze w czasie ogrzewania (odwadniania). Linia cienką punktowaną wykreślono krzywe całkowitych strat wagowych dla danej temperatury.

Linia grubą wykreślono stratę wagową w postaci różnicowej.

Góra — limonit 13, dół — limonit 1

Рис. 7. Кривые весовых потерь во время согревания (осушения)

Fig. 7. Curves showing weight losses during dehydration

rakter tej pracy mający na celu — opanowanie techniki analizy termicznej — nie wykonano.

W stosunku do pracy Kulpa i Tritesa otrzymane i przedstawione wyniki analiz są wybitnie różne. Różnica ta wynosi prawie 120°,

jeżeli przyjmiemy, że badane „limonity“ są getytem. Na niektórych krzywych termicznych różnicowych występują wprowadzie bardzo małe przegięcia o charakterze endotermicznym w pobliżu 400° są one jednak zbyt nikłe i leżące blisko granicy błędu pomiarowego aby obciążać je mianem cechy charakterystycznej getytu. Otrzymane wyniki zbliżają się bardziej do wyników uzyskanych przez O. M ü g g e, F. H a b e r a, G. F. H ü t t i g a i H. G a r s i d e oraz K u r n a k o w a i E. J. R o d e g o.

Ostateczne wyjaśnienie tych różnic nastąpić może dopiero po przeprowadzeniu szczegółowego studium termicznego — popartego analizą rentgenograficzną i chemiczną.

LITERATURA

A. G. G i n s b e r g 1951 — „Eksperimentalnaja pietrografia“, Leningrad. — J. L. K u l p, A. F. T r i t e s 1952 — „Differential thermal analysis of natural ferric oxides“, *Amer. Min.* 1951 w *Min. Mag.* XXIX, 216. — S c h w i e r s c h 1934 — „Termischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen Eisens“. *Chemie der Erde* 8, 252—315. — O. M ü g g e 1916 — „Zur Kenntniss der Einlagerungen von Eisenerzen in Glimmer und einiger Eigenschaften von Goethit.“ *N. Jb. Mineralogie* I, 55. — W. H. A l b r e c h t 1929 — „Magnetische und Kristallographische Untersuchungen über Eisen (III) — Oxydhydrate“. *Ber. d. Chem. Ges.* 62, 1475. — A. L e w a n d o w s k i 1947 — „Systematyka a własności chemiczne naturalnych wodorotlenków żelazowych“. *Archiwum Mineralogiczne*. XVII, 170. T. W i e s e r „Siarczane produkty wietrzenia na złożu dwusiarczku żelaza Gór Świętokrzyskich“. *Rocznik PTG.* 1948, XIX.

РЕЗЮМЕ

Автор разработал метод упрощенного термического дифференциального анализа, который есть вступительной стадией введения дифференциального термического анализа в исследовательных работах, исполняемых в Институте Минералогии и Петрографии Ягеллонского Университета.

Этот метод основывается на применении измерения простой системой сложной из стального блока с двумя углублениями. Одно из них выполняется исследуемой субстанцией, другое — термически нейтральной субстанцией. Два термометра с пределами 0—520° помещаются в двух субстанциях так, чтобы концы с ртутью находились в середине каждой субстанции. Целость помещается в электрической тиглевой печке и равномерно нагревается. Периодически в определенное время регистрируется температура на каждом термометре и вычитывается разница. Величины эти наносятся на диаграмму и таким образом получается термические дифференциальные кривые.

Целью экспериментального изучения дифференциального термического анализа проведено исследование местных лимонитов из Стараховид и Черной образцы которых находятся в коллекциях музея Института Минералогии и Петрографии.

Полученные результаты резко отличаются от результатов опубликованных в последнее время И. Л. Кульпом (J. L. Kulp) и А. Ф. Тритесом (A. Trites). Эта разница замечается в положении главного изгиба эндотермического характера на дифференциальной кривой.

Почти у всех лимонитов исследованных автором характерно термическое изменение (отклонения на термической кривой) появляется в пределе от 260 до 300°. В двух случаях этот предел несколько перемещен и равняется от 230 до 280°. И так разница по отношению к данным, указанным в цитируемой статии, равняется 120°. Кульп и Тритес подают как характерный для гетита эндотермический изгиб в поблизости температуры 395°. Автор констатировал на некоторых термических кривых присущность малых термических аномалий вблизи этой температуры, но величина их изгиба лежит в пределах экспериментальной ошибки применяемого метода.

Полученная характеристика местных лимонитов согласна с результатами большинства раньше опубликованных работ (работы О. Мюгге (O. M ü g g e), У. Габера (F. H a b e r), Г. Ф. Гюттинга (G. F. H ü t t i n g) и Г. Гарсида (H. G a r s i d) а также Курнакова и Роде).

Точное исследование источника констатированных разниц будет возможным после детальных исследований при содействии рентгенографического анализа.

SUMMARY

The measurements are conducted with help of a simple device based on a steel block with two holes. One hole is filled with the examined substance, the other — with a substance thermally indifferent. Two thermometers with range 0—520° are placed in both substances with mercury reservoir inside each substance. The steel block with substance and thermometers is heated continously in electric stove. The temperature indicated by each thermometer is noted from time to time and the difference calculated. The received values are plotted and differential curve is obtained.

Some limonites of Czerna and Starachowice have been examined in this way. The results differ substantially from results published recently by Z. K u l p and A. F. T r i t e s. A difference can be seen in the position of the principal bent of the differential curve as compared with the endothermal curve of goethite.

Nearly all examined limonites show the thermal change (deviation on the thermal curve) within the range 260—300°, except two cases where the range is somewhat different (230—280°). The difference with the results of Kulp and Trites amounts to ca. 120°. They have given as typical for goethite endothermal change near 395°. The present author has found on some thermal curves small thermal anomalies near that temperature, but magnitude lies within the possible error of the method. The obtained results are in agreement with the results of older experiments (O. M ü g g e, F. H a b e r, G. F. H ü t t i g, H. G a r s i d e, K u r n a k o w and R o d e). The source of differences can be detected with help of roentgenographic analysis.