

J. J. GŁOGOCZOWSKI

BADANIA KRAJOWYCH SKAŁ ILASTYCH PRZY POMOCY ANALIZY TERMICZNEJ

(15 rys.)

Исследование местных глинистых пород при помощи
дифференциального термического анализа

(15 рис.)

*Investigation of Polish Clayey Rocks by Means of
Differential Thermal Analysis*

(15 fig.)

Streszczenie. Metodę różnicowej analizy termicznej zastosowano dla poznania składu mineralnego krajowych skał ilastych. Opisany przez autora układ pomiarowy różni się nieco od dotychczas stosowanych. Uzyskane krzywe termiczne różnicowe posiadają kształt analogiczny do krzywych opisanych w literaturze. Przeprowadzono badania ilów mioceńskich rejonu Wieliczki, skał ilastych z warstw krośnieńskich oraz istebniańskich. Poza tym zbadano skład glinki grójeckiej oraz jednej próbki ilów poznańskich. Wyniki przedstawione w tabeli wykazują duże zróżnicowanie minerałów ilastych w skałach różnego wieku geologicznego.

Jednym z najczęściej występujących typów skał osadowych są skały zbudowane z minerałów ilastych. Ze względu na swą charakterystyczną budowę i silnie zróżnicowany skład chemiczny oraz z powodu trudności badania ich zwykłymi prostymi metodami mineralogicznymi usuwały się one dotychczas z kręgu zainteresowań mineralogów i petrografów.

Trudności w identyfikacji minerałów składowych doprowadzały niejednokrotnie do wysnuwania sprzecznych ze sobą wniosków o składzie mineralnym tych skał.

Zainteresowanie geologów tym typem skał oraz odkrycie cennych właściwości niektórych minerałów ilastych, które wskutek tego stały się poszukiwanym surowcem przemysłowym, doprowadziły do opracowania szybkich i ścisłych metod analitycznych obecnie szeroko stosowanych.

Właściwy rozwój wiedzy o minerałach ilastych datuje się mniej więcej od lat 20-tu. Był to okres wprowadzenia do badań mineralogicznych metody rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz analizy termicznej różnicowej jak i oznaczania strat na wadze w czasie ogrzewania (dehydratacja).

Analiza termiczna dzieli się zasadniczo na dwie metody: a) rejestrowanie efektów termicznych zachodzących w czasie ogrzewania próbki oraz b) śledzenie strat na wadze substancji ogrzewanej. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z analizą termiczną właściwą, ujawniającą

w postaci efektu termicznego wszelkie przemiany zachodzące w substancji poddanej ogrzewaniu. Każda bowiem reakcja chemiczna podobnie jak i zmiany w budowie sieci przestrzennej przebiegają z wydzielaniem względnie pochłonięciem energii cieplnej. Jeżeli więc do badanej substancji doprowadza się ciepło w takiej ilości, aby temperatura jej wzrastała jednostajnie, zachodzące zmiany endotermiczne pochłaniając ciepło zwalniają przyrost temperatury, egzotermiczne zaś przyspieszają. Takimi zjawiskami, które rejestruje się w analizie termicznej są: wydzielanie wody, przy czym inaczej przedstawia się efekt termiczny związany z wydzielaniem wody zaadsorbowanej a inaczej wody krystalicznej, utlenienie, reakcje chemiczne pomiędzy składnikami substancji, zmiany w budowie sieci przestrzennej (zwłaszcza u substancji polimorficznych), dysocjacja termiczna itp.

Analiza termiczna przez oznaczanie strat na wadze, zachodzących w czasie ogrzewania substancji badanej, rejestruje tylko te przemiany, które odbywają się z równoczesnym wydzielaniem części substancji w postaci gazowej. Tak więc nie daje się tą drogą uchwycić reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy składnikami substancji, zmian w sieci przestrzennej oraz utlenienia np. żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego odbywającego się kosztem tlenu zewnętrznego względnie kosztem redukcji pozostałych składników substancji badanej. Rejestruje się zatem głównie wydzielanie wody, dwutlenku węgla, dwutlenku siarki itp. Ten rodzaj analizy pomimo swych braków oraz mimo dłuższego czasu trwania ma swoją zasadniczą zaletę: pomiary wykonywane są ilościowo i przy zachowaniu dużej dokładności wykonania wyniki mogą być użyte do obliczenia zawartości procentowej składników mineralnych.

W obu rodzajach analizy termicznej istnieją dwa sposoby przedstawiania wyników, w postaci normalnej oraz w postaci różnicowej. Wyniki właściwej analizy termicznej przedstawia się obecnie wyłącznie w postaci różnicowej i stąd nazwa: analiza termiczna różnicowa. Wyniki oznaczania strat na wadze przedstawia się w większości przypadków w postaci krzywych normalnych nazwanych zwykle w publikacjach niesłusznie krzywymi dehydratacji. Forma różnicowa tego rodzaju analizy wprowadzaną jest w nielicznych nowszych publikacjach¹.

Początki stosowania analizy termicznej do badań mineralogicznych datują się od prac H. Le Chateliera². Była to pierwsza próba identyfikacji składników ilów. Przez niemal 30 lat metoda ta stosowana była jedynie w nielicznych pracach naukowych. Powodem tego były ówczesne trudności natury technicznej tak ze strony pomiarowej (brak odpowiednich termometrów, czy też termoelementów) jak i brak odpowiednich materiałów do budowy specjalnych pieców elektrycznych. Rozwój techniki przyczynił się do postępu w tym zakresie; piece elektryczne przestały być luksusem podobnie jak i elektryczne przyrządy pomiarowe.

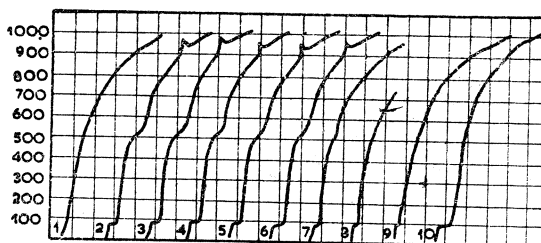
Ale nie tylko sam postęp techniczny był powodem coraz szybszego i szerszego stosowania analizy termicznej; bodźcem było też opracowanie nowej metody analizy mianowicie pomiaru różnicowego. Stopniowe ulepszanie aparatury i wprowadzenie zautomatyzowanej obsługi doprowadziły do obecnego stadium, kiedy analiza termiczna zwłaszcza różnicowa na równi z rentgenograficzną stosowana jest szeroko w badaniach prawie wszystkich minerałów.

W pierwszym okresie posługiwano się wyłącznie metodą bezpośredniego porównania krzywej wzrostu temperatury pieca i krzywej wzrostu temperatury próbki badanej ogrzewanej w takich samych warunkach. Krzywą pierwszą uzyskuje się z wartości otrzymanych przez odczytanie w pewnych krótkich (1—2 minutowych) odstępach czasu temperatury wskazywanej przez termometr względnie termoelement umieszczony we wnętrzu substancji termicznej obojętnej (np. Al_2O_3) ogrzewanej w piecu. Pomiar drugi wykonuje się w identyczny sposób zmieniając substancję obojętną na badaną.

Zastosowanie termoelementów rozszerzyło granicę stosowalności metody na temperatury wyższe (do 1000° i wyżej). Podobnie możliwym się stało samoczynne zapisywanie krzywej wzrostu temperatury. Przyrządem zwykle stosowanym do tego typu prac jest pyrometr Kurnakowa³ rejestrujący fotograficznie wychylenia galwanometru oraz różne aparaty samoczynnie zapisujące temperaturę, szeroko obecnie w technice i w przemyśle stosowane. Dla przykładu podaję rysunki krzywych termicznych zaczerpnięte z pracy H. L. Piotrowskiego⁴. Jak widać z rys. 1 anomalie termiczne zaznaczają się na krzywych w postaci zahamowania względnie przyspieszenia wzrostu temperatury. Porównanie krzywych utrudnione jest dla anomalii małych względnie przebiegających łagodnie. Te właśnie braki były powodem stosunkowo małego zainteresowania tą metodą w początkach stosowania analizy termicznej.

Zastosowanie pomiaru różnicowego stało się punktem zwrotnym w analizie termicznej⁵. W metodzie tej stosuje się zazwyczaj tzw. termoelement różnicowy złożony z dwu elementów złączonych szeregowo. Jedno ze spojeń umieszcza się w substancji termicznie obojętnej, drugie w badanej. Jak długo temperatura obu spojeń jest równa, bez względu na jej wysokość, element różnicowy nie wykazuje przepływu prądu w obwodzie. W tych warunkach efekt termoelektryczny jednego termoelementu neutralizuje efekt termoelektryczny drugiego, gdyż napięcie oraz natężenie prądów powstałych w obu miejscach spojeń, wskutek użycia elementów o identycznych wymiarach i wykonanych z tego samego materiału, jest równe co do wielkości, lecz przeciwnie skierowane, skutkiem szeregowego połączenia. Galwanometr załączony do termoelementu różnicowego w tych warunkach nie wykaże prądu w obwodzie. Dopiero kiedy na skutek przemian wewnętrznych zachodzących w substancji badanej w czasie jej ogrzewania, temperatura będzie różna od temperatury substancji obojętnej, wówczas galwanometr wykaże obecność prądu o kierunku zależnym od charakteru zmian termicznych zachodzących w danym momencie w próbce badanej.

Metoda ta ma tę zaletę, że ogrzewa się równocześnie próbkę badaną i substancję obojętną, wskutek czego pomiar jest uniezależniony od przy-



Rys. 1. Krzywe termiczne alofanoidów z Lubieni wg H. L. Piotrowskiego

Рис. 1. Термические кривые аллофанов из Любени по Г. Л. Пиотровскому

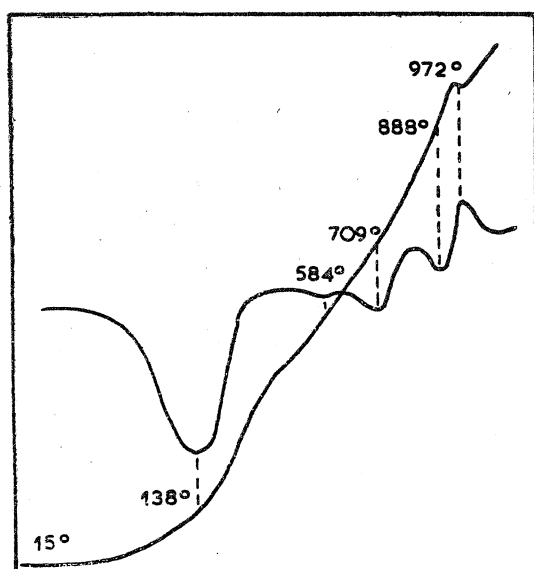
Fig. 1. Thermal curves of allophanoides Lubien (according to H. L. Piotrowski)

padkowych zmian szybkości wzrostu temperatury wywołanych wahaniami prądu elektrycznego przepływającego przez obwód pieca.

W praktyce metoda pomiaru różnicowego znalazła szerokie zastosowanie. W zależności do środków jakimi dysponowano opracowywano różne układy pomiarowe od najprostszych¹⁶ aż do bardzo skomplikowanych, całkowicie zautomatyzowanych^{5,6,7}.

Jak duże korzyści wynikają ze stosowania pomiaru różnicowego wyjaśnia załączony rys. 2 zaczerpnięty z pracy E. P. L e w a n d o¹⁹. Wyraźnie zaznaczone anomalie na krzywej różnicowej są ledwo widoczne na krzywej normalnej.

Odmianą analizy termicznej jest jak już wspomniano analiza przez oznaczanie strat na wadze przy ogrzewaniu w różnych temperaturach.



Rys. 2. Krzywe termiczne normalna i różnicowa ilu montmorylonitowego wg Zap. Wsiewoj. Min. Ob. 1947 76. 4. 273

Рис. 2. Нормальные и дифференциальные термические кривые монтморилюнитового ила по Зап. Всесоюз. Мин. Об. 1947 76.4. 273

Fig. 2. Thermal curves for montmorillonite clay

Metoda ta nazywana jest częściej — niesłusznie — oznaczaniem krzywej dehydratacji. Nazwa ta jest niesłuszną z tego powodu, że zmniejszenie ciężaru jakiejś próbki poddanej ogrzewaniu wywołane jest nie tylko wyparowaniem wody ale również wydzieleniem dwutlenku węgla, powstałego ze spalonych substancji organicznych względnie przez rozkład węglanów, dwutlenku siarki (rozkład pirytu), sublimacji itp.

Analizę termiczną przez oznaczanie strat na wadze wykonuje się bardzo prosto: badaną próbkę ogrzewa się przez pewien określony okres czasu w coraz to wyższych temperaturach, np. co 50° i oznacza się ubytek ciężaru próbki dla każdej z zastosowanych temperatur. Z otrzymanych danych wykreśla się krzywą procentowych strat na wadze w zależności od wzrostu temperatury. Podobnie jak na krzywych termicznych, tak normalnych jak i różnicowych, zaznaczają się na krzywych strat na wadze przegięcia w punktach charakterystycznych dla każdego mi-

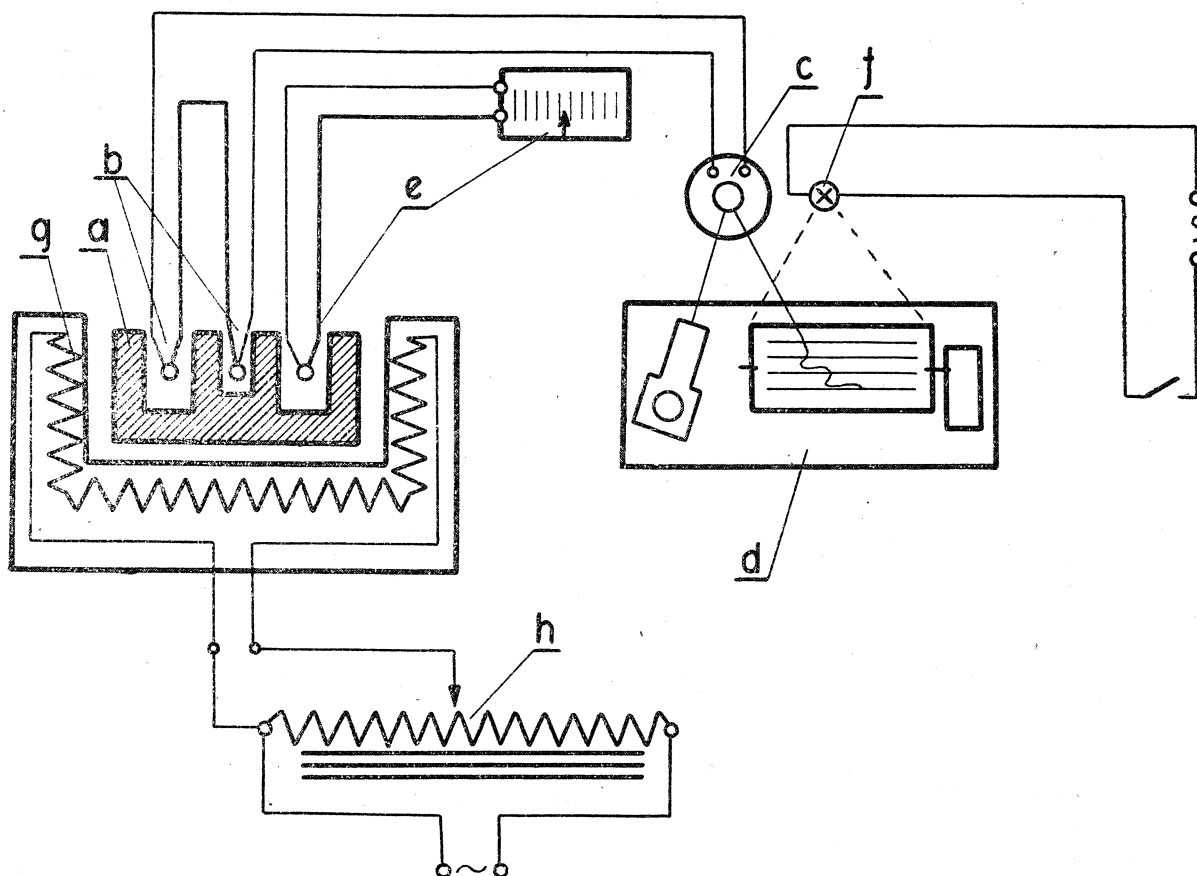
nerału. W przypadku mieszaniny minerałów krzywe mają przebieg silnie zaburzony często uniemożliwiający identyfikację, zwłaszcza przy większej ilości składników (powyżej 2). Metoda ta znalazła obecnie szerokie zastosowanie dzięki opracowaniu nowej techniki pomiarowej umożliwiającej automatyczny zapis. Wskutek tego została wydzielona jako jedna z metod w chemii analitycznej pod nazwą „termolizy”^{8,9}.

Podobnie jak w analizie termicznej analiza przez oznaczenie strat na wadze posiada swoją ulepszoną postać różnicową. Dotychczas odmiana ta nie jest szerzej stosowaną w przeciwieństwie do analizy termicznej różnicowej i jest, przeważnie, jedynie odmianą sposobu wykreślania krzywych a nie metody pomiaru. Powodem tego są trudności w konstrukcji

odpowiedniej aparatury różnicowej. Różne sposoby przedstawiania wyników analizy przez oznaczanie strat na wadze przedstawione są na rysunkach w dalszym tekście.

Zastosowana metoda pomiaru

Przystępując do badań z zakresu analizy termicznej różnicowej przeprowadzono jako wstępny etap doświadczalny badania metodą uprosz-



Rys. 3. Schemat aparatury do analizy termicznej różnicowej

a — blok niklowy, b — termopara różnicowa, c — galwanometr lusterkowy, d — urządzenie rejestrujące, e — tempopara normalna ze wskaźnikiem temperatury, f — światło sygnalizujące wysokość temperatury, h — autotransformator regulacyjny

Рис. 3. Схема аппаратуры термического дифференциального анализа

Fig. 3. Apparatus used for differential analysis

czoną. Uzyskane przy tym wyniki pozwoliły na opracowanie aparatury, która wskutek trudności w uzyskaniu odpowiednich materiałów pomocniczych i przyrządów pomiarowych, stanowi własną indywidualną odmianę układu pomiarowego, nie stosowaną gdzie indziej. Uzyskane wyniki upoważniają autora do opublikowania schematu aparatury (rys. 3).

Zespół pomiarowy składa się z bloku niklowego, posiadającego otwory na badane próbki, umieszczonego w piecu elektrycznym. Zmiany termiczne rejestrowane są za pośrednictwem termoelementów na papierze światłoczułym.

Blok z niklu elektrolitycznego, posiada nawiercone trzy otwory z których dwa o średnicy 12 mm przeznaczone są na substancję badaną, trzeci otwór mniejszy, o średnicy 7 mm, przeznaczony jest na substancję obojętną. Jako substancji termicznie obojętnej używano tlenku glinu uprzednio wyprażonego do 1000°. Próbkę badaną umieszczono w tyglu miały wagę od 4 do 6 g każda. Termoelement różnicowy zbudowano z platyny z dodatkiem rodru. Jako wskaźnik prądu zastosowano galwanometr lusterkowy. Wychylenia galwanometru rejestrowano fotograficznie na papierze światłoczułym nawiniętym na bębnie obracającym się z szybkością 1 obrót na 90 minut. Jedną końcówkę termoelementu różnicowego umieszczono w substancji badanej drugą zaś w otworze wypełnionym tlenkiem glinu.

W próbce badanej znajdującej się w drugim szerszym otworze tygla umieszczono normalną termoparę Pt/PtRh połączoną z galwanometrem wskazówkowym wycechowanym w stopniach Celsiusa. — Co 100° zapalano na chwilę sygnał świetlny, który rejestrowano na papierze światłoczułym. W ten sposób na wykresie zmian termicznych uzyskano równoczesny zapis temperatury próbki.

Blok niklowy umieszczono w elektrycznym oporowym piecu tyglowym, którego spiralę grzejną wykonano z drutu oporowego Kanthal, co umożliwiło — osiągnięcie temperatury 1000° bez obawy przepalenia. Wzrost temperatury regulowano ręcznie, początkowo przy pomocy opornicy, co nie dawało zadowalających rezultatów. Zastosowanie do tego celu autotransformatora z ciągłą regulacją napięcia w granicach od 0 do 220 V pozwoliło na osiągnięcie niemal liniowego wzrostu temperatury.

Na termogramie otrzymywano krzywą termiczną różnicową na tle sygnałów przedstawiających temperaturę próbki. Ponieważ pomimo regulacji, zwłaszcza w pierwszym okresie przy stosowaniu opornicy, z powodu dużych wahań napięcia w sieci wzrost temperatury nie był jednolity, termogramy nie posiadały jednakowej długości dla całego zakresu badania (do 1000°). Dlatego w celu łatwiejszego porównywania zostały wszystkie termogramy przerysowane na jednolity format: 0—1000° na 100 mm.

M a t e r i a ł d o ś w i a d c z a l n y

W etapie pracy opisanym w niniejszym referacie zwrócono główną uwagę na część doświadczalno-aparaturową, dlatego też przebadany materiał skalny jest zebrany dość przypadkowo. Z wyjątkiem serii 26 próbek iłów i łupków z warstw krośnieńskich otrzymanych do badania dzięki uprzejmości Zb. O b u c h o w i c z a oraz próbek iłów z warstw dolno-istebniańskich dostarczonych przez J. C a l i k o w s k i e g o, pozostałe próbki iłów obejmują różne środowiska nie powiązane ze sobą żadnym bliższym związkiem. Otrzymane wyniki rzucają pewne światło na charakterystykę środowisk przez nie reprezentowanych.

Poniżej podaję krótki opis próbek i warstw geologicznych z których zostały pobrane oraz wyniki przeprowadzonych badań tak metodą analizy termicznej różnicowej jak i oznaczenia strat na wadze.

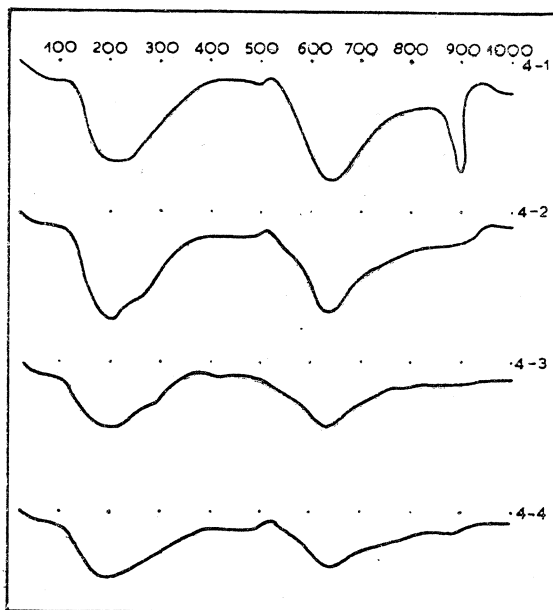
Ił z Wielenina

Pliocen — iły poznańskie. Dla bardziej szczegółowego przeprowadzenia analizy termicznej próbkę poddano szlamowaniu i rozdzielono na następujące frakcje: koloidalną o ziarnie $<2\mu$, $<10\mu$ oraz osad $>10\mu$. Dla każdej z tych frakcji wykonano analizę termiczną różnicową i analizę z oznaczeniem strat na wadze w czasie ogrzewania. Na rysunkach przedstawione są wyniki analiz w ten sposób, aby można było łatwo uchwycić, jak zmiany w składzie badanej substancji wywołane rozfrakcjonowaniem w zależności od wielkości ziarn uwydatniają się w kształcie krzywych.

Krzywa termiczna różnicowa iłów w stanie naturalnym, nie rozfrakcjonowanych (rys. 4-4) posiada szerokie wychylenie endotermiczne z początkiem około 100° z największym obniżeniem przy 200° , kończące się przy 350° . Drugie wychylenie endotermiczne, znajduje się między 560° a 750° z największym obniżeniem przy 640° , zaś trzecie bardzo małe pomiędzy 850° a 930° . Na krzywej zaznacza się mały efekt egzotermiczny między 500 a 520° co prawdopodobnie wywołane jest obecnością małych ilości pirytu. Charakter krzywej zbliża się najwięcej do krzywych mieszaniny montmorylonitu i metahaloizytu (por. J. D. Siedlecki i P. S. Samodurov)¹⁰.

Krzywe termiczne różnicowe poszczególnych frakcji (rys. 4-1, 2, 3) mają ogólny kształt podobny; jest on typowy dla mieszaniny montmorylonitu i metahaloizytu. Charakterystycznym jest brak zagęścia egzotermicznego około 500° (FeS_2) oraz endotermicznego w zakresie 850 do 900° (kalcytu) we frakcji najdrobniejszej, składającej się zatem tylko z minerałów ilastych. Ze wzrostem średnicy ziarna wzrasta efekt endotermiczny w temperaturze 850 do 900° co jest prawdopodobnie wynikiem zwiększania się zawartości kalcytu.

Przedstawione na rys. 5 i 6 wykresy krzywych strat na wadze ujęte zostały w dwojaki sposób: normalny i różnicowy. Porównanie tych dwóch sposobów przedstawienia wyników przemawia za stosowaniem ujęcia różnicowego, gdyż wszystkie nawet niewielkie zmiany w szybkości zmniejszania się ciężaru próbki, uwydatniają się bardzo wyraźnie. Różnicowe ujęcie możliwe jest w dwu modyfikacjach: przy pomocy linii krzywej względnie przy pomocy słupków. O ile sposób słupkowy jest bardziej dokładny



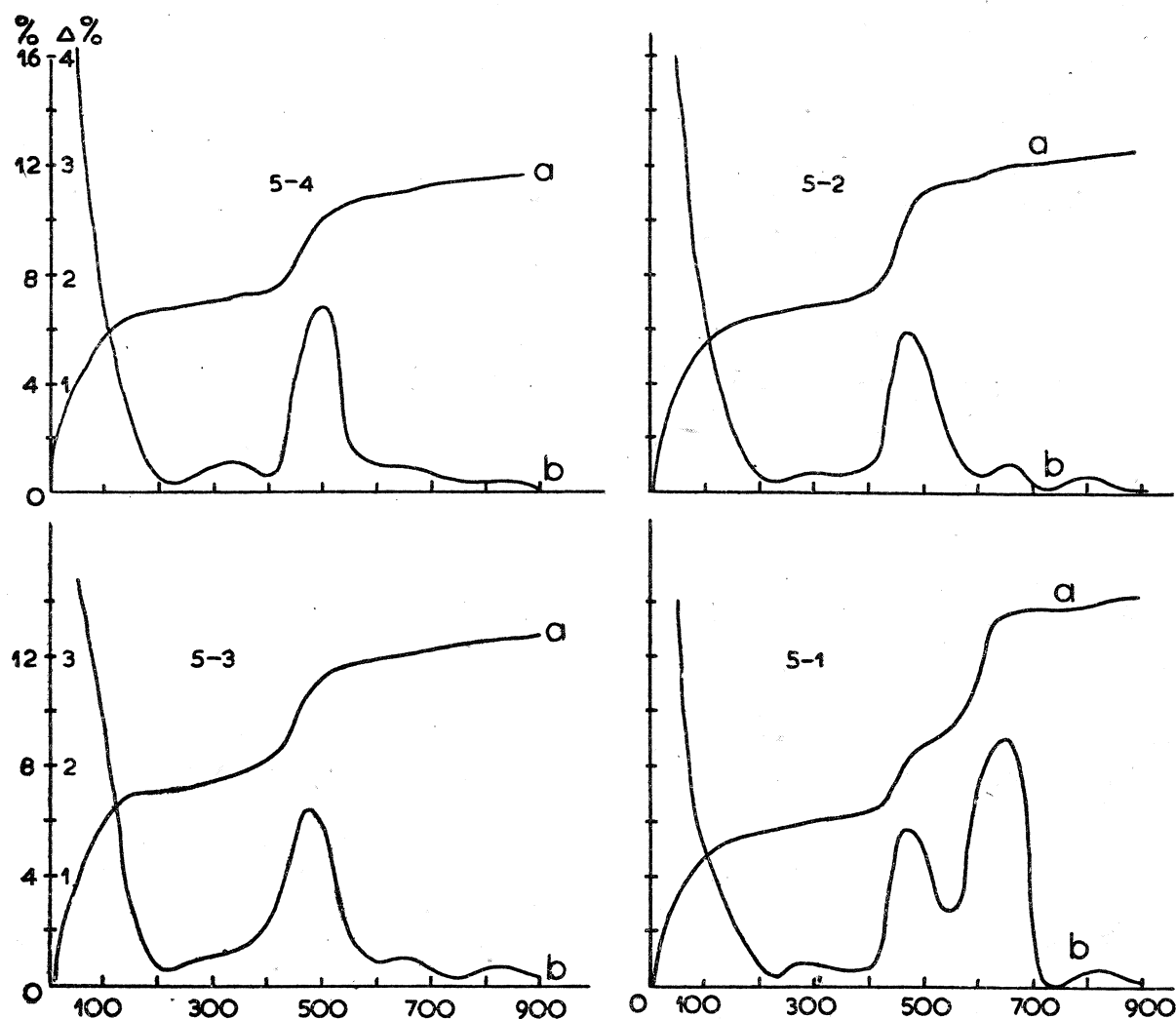
Rys. 4. Krzywe termiczne różnicowe iłu z Wielenina

Krzywa: 4-1 frakcja $>10\mu$, 4-2 frakcja $<10\mu$, 4-3 frakcja $<2\mu$, 4-4 ił naturalny

Рис. 4. Термические дифференциальные кривые ила из Веленина

Fig. 4. Differential curves of clay from Wielenin (curve 4-4) and its various grades

(wysokość słupka przedstawia wielkość straty na wadze próbki powstałej w czasie ogrzewania w interwale temperatur odpowiadającym szerokości słupka) — o tyle linia krzywa, wykreślona swobodnie przez punkty odpowiadające stracie, daje lepszy obraz charakterystyki danej substancji.



Rys. 5. Krzywe strat na wadze łu z Wielenina. a) normalne, b) różnicowe-normalne
Krzywa: 5—1 frakcja $> 10 \mu$, 5—2 frakcja $< 10 \mu$, 5—3 frakcja $< 2 \mu$, 5—4 łu naturalny

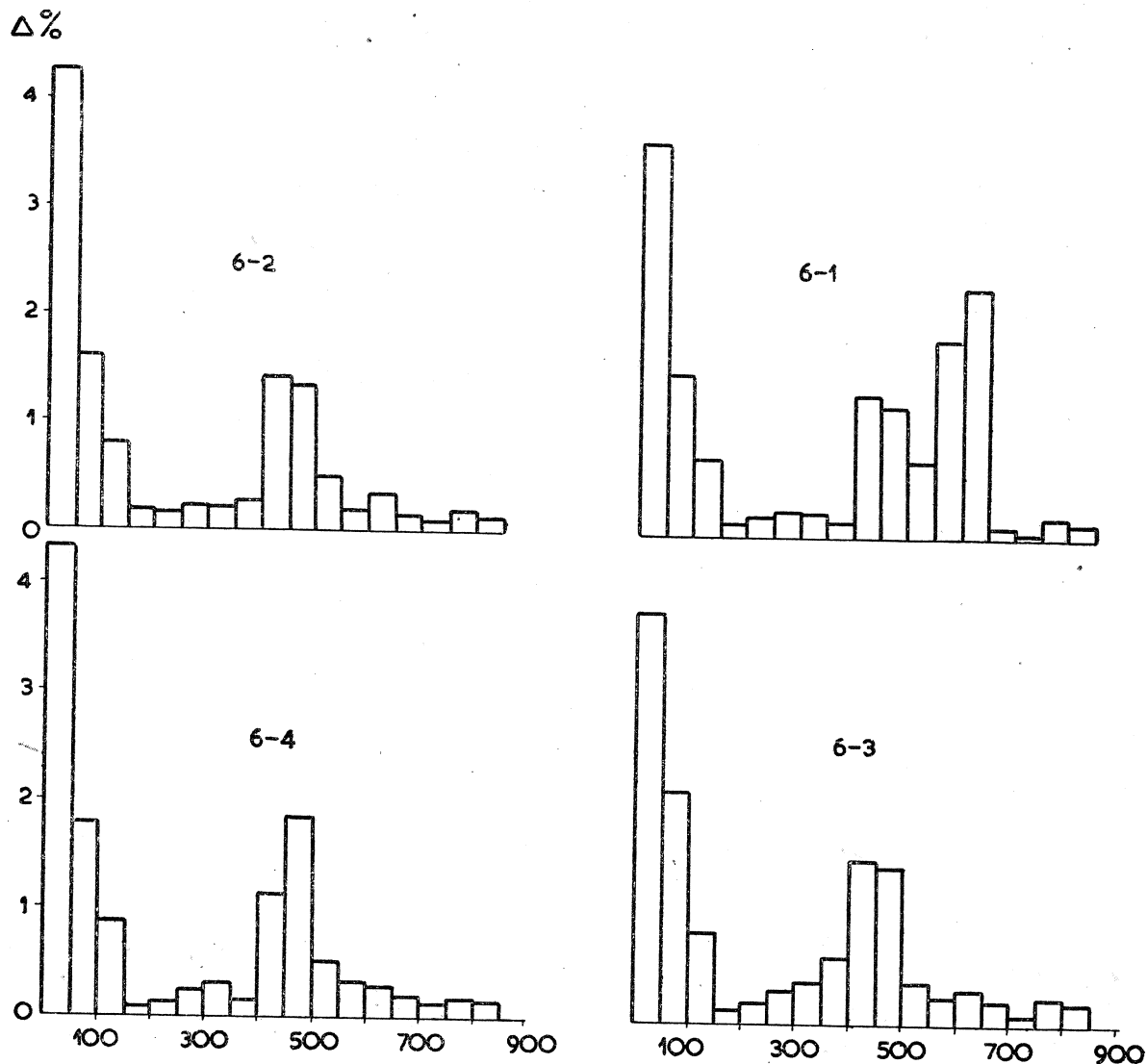
Рис. 5. Кривые весовых потерь ила из Веленина

Fig. 5. Weight loss curves for Wielenin clay

Podobnie jak krzywe termiczne różnicowe, krzywa strat na wadze w tym przypadku odpowiada charakterowi krzywych strat na wadze mieszaniny montmorylonitu i metahaloizytu. Typowym jest przesunięcie występowania anomalii termicznych do temperatur niższych w stosunku do krzywych termicznych różnicowych. Przesunięcie to wywołane jest różnicą między statycznym (straty na wadze) a dynamicznym (analiza termiczna różnicowa) sposobem badania substancji, wynosi ono w tym przypadku około 200° .

Jeżeli przyjmiemy, że anomalia o charakterze endotermicznym, występująca w krzywych termicznych różnicowych w interwale 850 do 900° ,

odpowiada obecności kalcytu, to w krzywych strat na wadze winno jej odpowiadać wychylenie w tym samym zakresie. Według danych z literatury ¹¹ charakterystyczne zagięcie odpowiadające dysocjacji CaCO_3 — występuje na krzywych strat na wadze kalcytu, dopiero przy 800° . Na-



Rys. 6. Krzywe strat na wadze iłu z Wielenina. Wykres różnicowy-słupkowy
Krzywa: 6—1 frakcja $> 10\mu$, 6—2 frakcja $< 10\mu$, 6—3 frakcja $< 2\mu$, ił naturalny

Рис. 6. Кривые весовых потерь ила из Веленина

Fig. 6. Weight loss curves for Wielenin clay

tomiast w pobliżu temperatury 600° następuje dysocjacja magnezytu. Tak więc na podstawie tych danych należałoby uważać, że węglan, który występuje w iłu z Wielenina jest magnezytem a nie kalcytem. Badania chemiczne, które by mogły potwierdzić to przypuszczenie nie były wykonane.

Glinka Grójecka

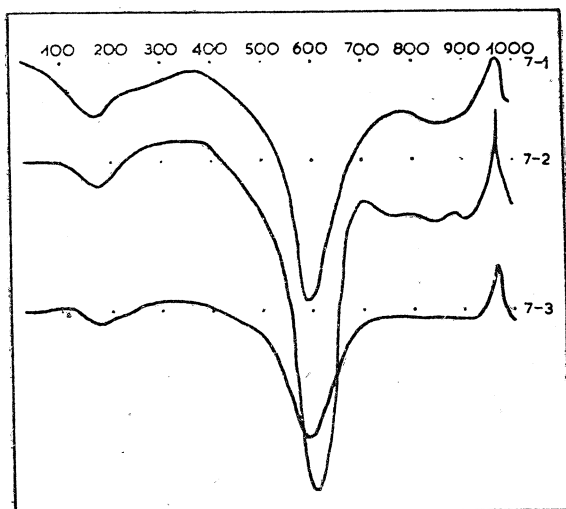
Próbka użyta do analizy termicznej została pobrana z Muzeum Mineralogicznego Zakładu Min. i Petr. U. J., gdzie znajduje się duży okaz

tej glinki. Warstwy, z których glinka pochodzi, należą do jury brunatnej.

Do analizy termicznej różnicowej próbkę przygotowano przez rozdzielanie drogą szlamowania na dwie frakcje: jedną zawierającą ziarna mniejsze od 15μ , oraz drugą o ziarnach mniejszych od 5μ .

Wykonano analizy termiczne różnicowe glinki w stanie naturalnym oraz dwóch jej frakcji. Wyniki przedstawiono na załączonym rys. 7.

Krzywa 7—1 przedstawia zmiany termiczne próbki glinki w stanie naturalnym. Krzywa termiczna różnicowa oznaczona 7—2 przedstawia zachowanie się w czasie ogrzewania próbki frakcji mniejszej od 15μ , krzywa 7—3 przedstawia wynik analizy frakcji mniejszej od 5μ . Analizy, których wyniki zaznaczone są na krzywych 7—1 i 7—2 wykonane były w tych samych warunkach technicznych (jednakowa ilość sub-



Rys. 7. Krzywe termiczne różnicowe glinki grójeckiej

Рис. 7. Гроецкий суглинок

Fig. 7. Grojec clay (Lias)

stancji ok. 6 g i ta sama czułość galwanometru). Natomiast krzywą 7—3 uzyskano przez ogrzewanie mniejszej ilości substancji (4 g) oraz przy mniejszej czułości galwanometru, co zaznaczyło się na krzywej mniejszą amplitudą wychyleń w porównaniu z krzywymi 7—1 i 7—2.

Uzyskane krzywe termiczne różnicowe glinki grójeckiej zarówno naturalnej jak i jej dwu frakcji: mniejszej od 15μ i mniejszej od 5μ są typowymi krzywymi kaolinitu.

Znajdujący się w naturalnej glince kwarczec w postaci delikatnego pyłu (wg St. K a m e c k i e g o)¹² nie zaznaczył się na otrzymanej krzywej termicznej różnicowej. Przyczyną tego jest fakt, że typowe dla kwarcu wychylenie

endotermiczne w temperaturze 573° , odpowiadające przemianę kwarcu alfa w kwarczec beta, przypada w miejsce największego wychylenia typowego dla kaolinitu. Ponieważ efekt termiczny przemiany kwarcu alfa w beta jest bardzo mały w stosunku do efektu termicznego wywołanego wydzielaniem wody konstytucyjnej z kaolinitu, nie zaznaczył się on na krzywej termicznej różnicowej mieszaniny dużej ilości kaolinitu z małą ilością kwarcu, jaką jest glinka grójecka w stanie naturalnym.

Przyjmując krzywą termiczną różnicową 7—2 za krzywą substancji zawierającej 100% kaolinitu — można obliczyć w przybliżeniu zawartość kaolinitu w glince naturalnej. Według danych zaczerpniętych z literatury, powierzchnia anomalii mierzona od punktów w których przegięcie krzywej osiąga wartość 45° w stosunku do kierunku wzrostu temperatury, jest wprost proporcjonalna do ilości danego składnika w substancji badanej.

Powierzchnia wychylenia na krzywej 7—2 wynosi około 576 mm^2 zaś powierzchnia na krzywej 7—1 — około 340 mm^2 . Stosunek tych powierzchni odpowiadałby zatem zawartości około 59% kaolinitu w natu-

ralnej glince grójeckiej. Według St. Kameckiego glina grójecka zawiera:

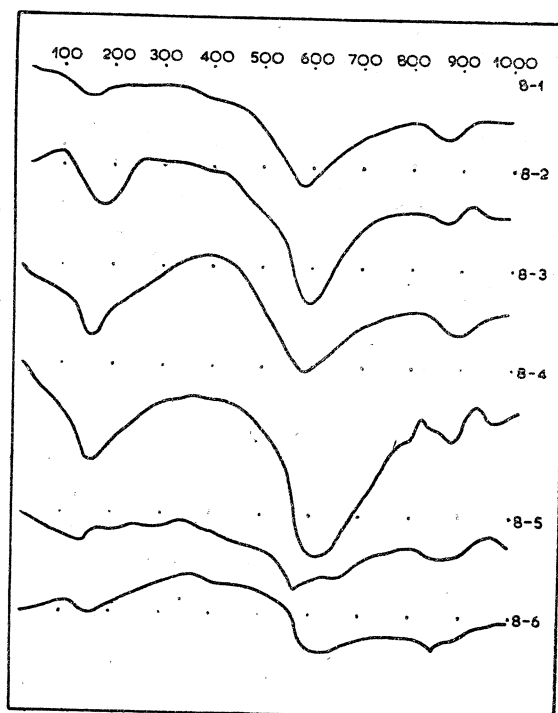
- 43% kaolinu,
- 38% piasku kwarcowego,
- 16% skalenia, (ortoklaz),
- 2% muskowitu, wolnych tlenków żelaza i minerałów ciężkich,
- 1% wody hygroskopowej.

Warstwy dolno-istebniańskie

Krzywe 8—1, 8—2, 8—3, 8—4 (na rys. 8) przedstawiają wyniki analizy termicznej różnicowej następujących próbek skał ilastych z warstw dolno istebniańskich pobranych w rejonie Sułkowic: próbka 8—1 jest to ił brunatny zapiaszczony, zlustrzony, ze sporą ilością miki — z kamieniołomu przy drodze z Biertowic do Sułkowic; próbka 8—2 jest to łupek czerwony, 8—4 łupek zielony — obydwa z odkrywki w parowie potoku w pobliżu mostu na drodze we wsi Rudnik. Próbka 8—3 ił zielony nieco zapiaszczony z kamieniołomu przy drodze z Rudnika do Istebnika.

Próbki te były poddane badaniu termicznemu bez rozdzielania na frakcję ilastą i dlatego otrzymane krzywe wyrażają efekt termiczny wypadkowy wszystkich minerałów składowych. Na podstawie tych krzywych można określić wszystkie okazy jako zbudowane głównie z kaolinitu i metahaloizytu z małymi ilościami hydromiki względnie miki. Niewielki efekt egzotermiczny występujący na krzywych 8—2 i 8—3 tłumaczy się zawartością drobnych ilości związków organicznych.

Krzywe 8—5 i 8—6 są wynikami analizy termicznej różnicowej spoiwa piaskowca istebniańskiego pobranego w kamieniołomie przy drodze z Biertowic do Sułkowic (8—5) oraz tzw. błota skamieniałego (8—6). Podobnie jak krzywe poprzednie wyrażają one wypadkowy efekt termiczny wszystkich minerałów składowych. Spoiwo nie było rozfrakcjonowane i badane w zależności od wymiarów ziarn składowych. Krzywa 8—5 jest typową dla kwarcu (efekt endotermiczny w pobliżu temperatury 570°) zniekształconą przez obecność pozostałych składników mineralnych. Substancją ilastą jest prawdopodobnie illit. Spore, choć łagodnie zaznaczające się załamanie krzywej 8—6 przedstawia egzotermiczny efekt wywołany prawdopodobnie obecnością substancji organicznych, poza tym możliwą jest obecność małych ilości minerałów ilastych z grupy kaolinitu. Ostre zagięcie endotermiczne



Rys. 8. Krzywe termiczne różnicowe iłów z warstw istebniańskich dolnych

Рис. 8. Истебнянские илы

Fig. 8. Istebna shales (Cretaceous)

w pobliżu 860° nie da się bez dodatkowych badań specjalnych zidentyfikować.

Łupki ilaste z warstw krośnieńskich

Materiał został zebrany przez Z. Obuchowicza wzdłuż profilu warstw krośnieńskich odsłoniętego w dolinie rzeki Wisłok na przestrzeni od Beska do Sieniawy. Dokładne miejsca pobrania próbek podane są w pracy Z. Obuchowicza na temat warstw krośnieńskich przygotowywanej przez tegoż autora do publikowania. Dla wyjaśnienia oznaczeń podajemy ich zaszeregowanie stratygraficzne według oceny Z. Obuchowicza: nr 9—1 i 9—2* warstwy przejściowe nr 10—1, 10—2 i 10—3 warstwy krośnieńskie dolne, nr 11—1, 11—2, 11—3 warstwy krośnieńskie górne, nr 10—4, 10—5, 10—6, warstwy krośnieńskie dolne, nr 11—4, 11—5, 11—6, 12—1, 12—2, 12—3, 12—4, 12—5, 12—6, 13—1, 13—2, 13—3, 13—4, 13—5 warstwy krośnieńskie górne. Zewnętrznie wszystkie niemal próbki są barwy zielonawoszarej, niektóre są zlustrowane i wtedy w dotyku tłuste.

Analiza chemiczna tych skał nie była wykonana w ramach niniejszej pracy. Dla zorientowania się w charakterze tych skał podaje się wyniki analizy chemicznej jedynie 3-ch próbek **:

	próbka 9—2	11—3	13—3
SiO ₂	41,95	42,86	43,33
Fe ₂ O ₃	5,09	6,92	8,53
TiO ₂	0,45	0,92	
Al ₂ O ₃	11,72	12,93	5,47
CaO	16,82	7,72	12,97
MgO	5,19	3,24	4,68
FeS ₂	0,30	3,92	3,16
Na ₂ O	2,25	3,97	1,78
K ₂ O	2,32	4,33	2,91
CO ₂	12,12	10,98	14,00
H ₂ O+	0,92	1,15	1,74
H ₂ O—	1,14	1,29	1,65

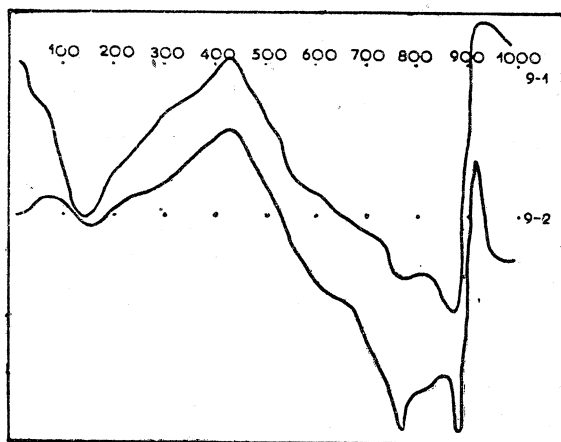
Próbki były poddane badaniu bez uprzedniego rozfrakcjonowania na część ilastą. Wskutek tego krzywe termiczne są bardzo skomplikowane szczególnie dlatego, że w próbkach występują poza substancjami ilastymi zespoły minerałów węglanowych głównie w postaci dolomitu, kalcytu, syderytu, następnie piryty, miki itd. Przedstawione krzywe wyrażają efekt termiczny wypadkowy wszystkich minerałów składowych, to też ścisła identyfikacja składników na podstawie kształtu krzywej nie jest możliwa. Możliwe jest jedynie wnioskowanie przybliżone.

Charakterystyczną cechą krzywych termicznych powyższego materiału jest zniekształcenie ich wywołane obecnością minerałów węglanowych.

* Oznaczenia cyfrowe przy krzywych term. różn. podanych w rysunkach.

** Analizy chemiczne wykonała E. Piekarska.

Stosunkowo duża zawartość węglanów w badanych próbkach, dochodząca do około 35%, wywołuje duże obniżenie części krzywej leżącej w wyższych temperaturach (powyżej 500 względnie 600°). Na tle tego obniżenia wyraźnie zaznaczają się dwa ostre wychylenia endotermiczne, w pobliżu 800 i 900°. Odpowiadają one dwóm wychyleniom charakterystycznym dla dolomitów. Różne amplitudy obu wychyleń wynikają ze zmiennego stosunku zawartości wapnia i magnezu. Endotermiczne wychylenie właściwe dla syderytu (pomiędzy 500 a 600°) jest niemal całkowicie zamaskowane przez obecność minerałów ilastych, z których niemal wszystkie, ulegają przemianom o charakterze endotermicznym również w tym zakresie temperatur.



Rys. 9. Krzywe termiczne różnicowe ilów z warstw krośnieńskich przejściowych
Рис. 9. Кросненские илы из переходящих слоев

Fig. 9. Krosno shales (Oligocene)

Drugie zniekształcenie wspomnianych krzywych przebiegające w kierunku przeciwnym egzotermicznemu, zostało wywołane obecnością zmiennej ilości substancji organicznej, pirytu oraz związków zawierających żelazo dwuwartościowe. O ile pirit daje stosunkowo ostre i wyraźne wychylenie egzotermiczne pomiędzy 400 a 500°, to substancje organiczne oraz utlenianie się żelaza dwuwartościowego odbywa się stosunkowo wolno w szerokim zakresie temperatur, co na krzywej termicznej różnicowej zaznacza się jako łagodne wychylenie w granicach od 150 do 500°.

Warstwy krośnieńskie przejściowe — krzywa 9—1: składnikiem ilastym są w przewadze minerały z grupy montmorylonitu, prawdopodobnie sam montmorylonit. Wskazuje na to duże wychylenie endotermiczne z minimum przy około 160° oraz zniekształcone obniżenie powyżej 520°. Zniekształcenie to wywołane jest stosunkowo dużą zawartością węglanów (dolomitu).

Krzywa 9—2 odmienna od poprzedniej, nie wykazuje przy pobieżnej ocenie obecności minerałów grupy montmorylonitu. Głównym składnikiem, który zaznacza się bardzo wyraźnie jest dolomit; świadczą o tym ostre wychylenia endotermiczne powyżej 750 i około 870° na tle silnie obniżonych części krzywej powyżej 700°. Określenie grupy minerałów ilastych występujących w tej próbce jest trudne z powodu nietypowego przebiegu krzywej zniekształconego dość dużym efektem egzotermicznym, wywołanym prawdopodobnie obecnością substancji organicznej. Możliwa jest obecność grupy kaolinitu na co wskazywałoby dość duże obniżenie endotermiczne w pobliżu temperatury 600°, przedłużone następnie rozkładem minerałów węglanowych. Ostre wychylenie egzotermiczne powyżej 900° wskazywałoby raczej na obecność minerałów z grupy montmorylonitu.

Zgodnie z ostatnim przypuszczeniem obie próbki miałyby podobny skład mineralogiczny a różniłyby się jedynie zawartością substancji organicznej.

Warstwy krośnieńskie dolne. Krzywa 10—1 ma kształt niemal typowy dla montmorylonitu: — wychylenia endotermiczne duże między 100 a 400° z najniższym obniżeniem w pobliżu 200°; mniejsze powyżej 550° z minimum około 630° oraz wychylenie egzotermiczne powyżej 900°. Dwa gwałtowne wychylenia między 800 a 900° wskazują na obecność dolomitu.

Krzywa 10—2: — kształt podobny do poprzedniej świadczący o obecności montmorylonitu. Większa zawartość węglanu (dolomit). Efekt egzotermiczny powyżej 900° nie zaznaczył się wyraźnie.

Krzywa 10—3: — podobnie jak krzywa 10—1 wykazuje obecność montmorylonitu. Efekt egzotermiczny około 900° jest bardzo duży i nieco za szeroki. Obecność węglanów wskazują małe zagięcia endotermiczne powyżej 750° i 800°, jednak krzywa w tym zakresie jest silnie zniekształcona.

Krzywa 10—4: — montmorylonit, — typowe efekty endotermiczne między 100 a 350° z minimum przy 200° oraz w pobliżu 600°. Efekt egzotermiczny powyżej 900°. Minerale węglanowe typu dolomitu wydają się zawierać większą ilość magnezu w stosunku do wapnia, ponieważ efekt endotermiczny powyżej 750° jest większy od takiegoż efektu powyżej 850°. Poza tym obecna jest substancja organiczna na co wskazuje efekt egzotermiczny między 350 a 550°.

Krzywa 10—5: — odbiega swym kształtem od poprzednich, jednak rozległość pierwszego efektu endotermicznego potwierdza przypuszczenie że minerałem ilastym jest montmorylonit. Na krzywej zaznaczają się bardzo wyraźnie ostre zagięcia endotermiczne typowe dla dolomitu. Małe wygięcie powyżej 400° może wskazywać na obecność drobnych ilości syderytu. Stosunkowo ostre przegięcie krzywej w pobliżu temperatury 500°, wprawdzie nie przekraczające położenia zerowego, może być efektem egzotermicznym wywołanym obecnością pirytu.

Krzywa 10—6: — efekty endotermiczne między 100 a 370° z minimum przy 200° oraz powyżej 550° z minimum przy 630° dowodzą obecności montmorylonitu. Pozostałe efekty endotermiczne wskazują na występowanie minerałów węglanowych: dolomitu — efekty powyżej 750° i 870°, syderytu — mały efekt powyżej 400°.

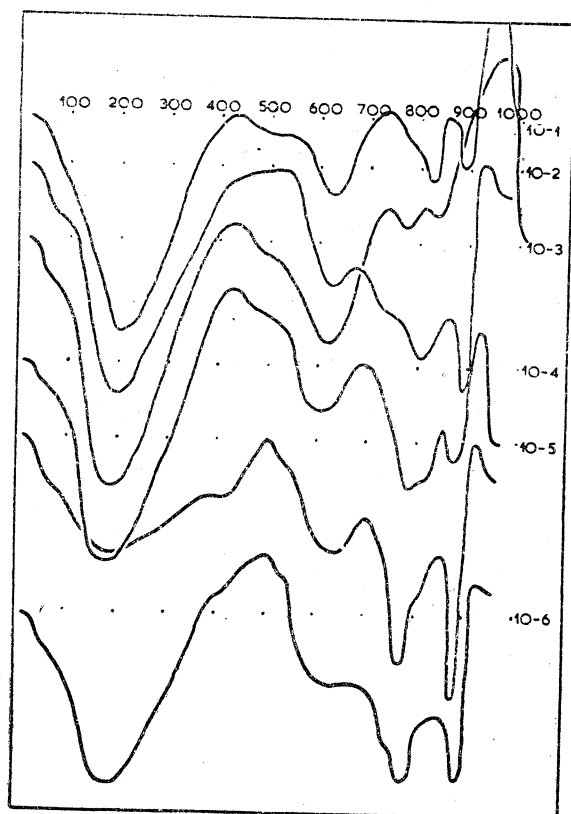
Warstwy krośnieńskie górne — krzywa 11—1: duży efekt endotermiczny z minimum przy 200° wskazuje na obecność montmorylonitu. Dwa ostre wychylenia endotermiczne powyżej 750° i w pobliżu 860° są typowe dla dolomitu. Niewielkie przegięcie endotermiczne z minimum przy 700° pochodzi od montmorylonitu.

Krzywa 11—2: — podobnie jak poprzednie kształtem swym dowodzi obecności w próbce badanej montmorylonitu oraz dolomitu. Niewielkie wychylenie przy 400° wywołane jest prawdopodobnie obecnością syderytu.

Krzywa 11—3: — kształtem swym odbiega nieco od typowych wykresów charakterystycznych dla mieszaniny montmorylonitu i dolomitu, nie mniej efekty endotermiczne charakterystyczne dla tych minerałów zaznaczają się wyraźnie (minima przy 180°, 630°, 800°, 800°). Część krzywej do temperatury 600° jest zniekształconą wskutek rozkładu substan-

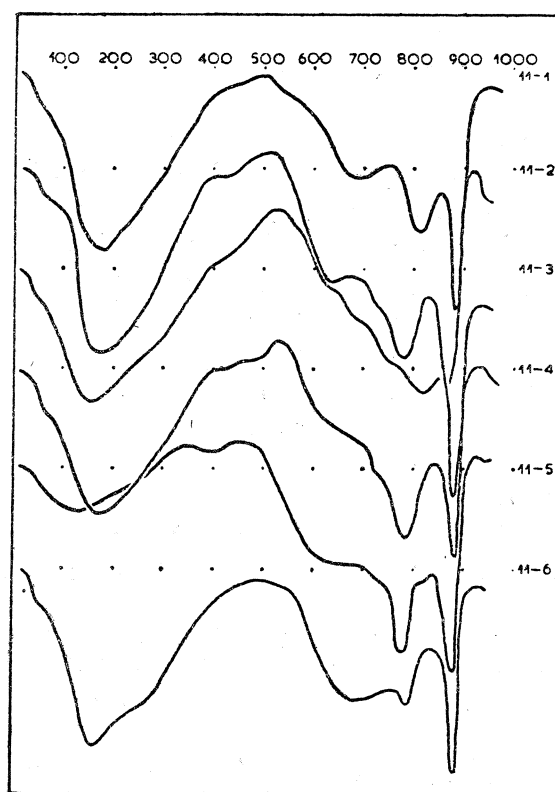
cji organicznej obecnej w próbce, na co wskazuje niewielkie zagięcie egzotermiczne, przesunięte do temperatur stosunkowo wysokich (400 do 600°). Nie zaznacza się tutaj wyraźnie obecność pirytu stwierdzona na drodze chemicznej. Pozostałe drobne wychylenia o charakterze endotermicznym są trudne do zidentyfikowania, wskazują one jednak na bardziej skomplikowany skład mineralogiczny. Wychylenie powyżej 400° można tłumaczyć prawdopodobną obecnością syderytu.

Krzywa 11—4: — endotermiczne wychylenie z minimum przy 180° oraz drugie powyżej 580° z minimum w pobliżu 700° dowodzi obecności



Rys. 10. Krzywe termiczne różnicowe
iłów z warstw krośnieńskich dolnych
Рис. 10. Илы из кросненских низших
слоев

Fig. 10. Lower Krosno shales



Rys. 11. Krzywe termiczne różnicowe
iłów z warstw krośnieńskich górnych I
Рис. 11. Илы из кросненских верхних
слоев I

Fig. 11. Upper Krosno beds

montmorylonitu. Ostre efekty endotermiczne z minimami przy 780 i 880° wskazują na obecność dolomitu. Jedno z dwu małych wychyleń krzywej powyżej 400° pochodzi prawdopodobnie od syderytu. Niewielki ale wyraźny efekt egzotermiczny powyżej 500° może pochodzić od pirytu.

Krzywa 11—5: — kształtem swym odbiega od poprzednich; brak tutaj dużego wychylenia endotermicznego w niskich temperaturach, pozostała część krzywej ma przebieg analogiczny do poprzednich krzywych. Bezspornie określić można obecność węglanów (dolomitu) natomiast ustalenie typu substancji ilastej jest trudne do wykonania. O ile nie mamy tutaj do czynienia z błędem technicznym w wykonaniu analizy, to substancją ilastą w tym przypadku jest kaolinit z metahaloizytem.

Krzywa 11—6: — efekty endotermiczne, duży z minimum przy 180° oraz mniejszy z minimum przy 660° dowodzą obecności montmorylonitu. Gwałtowne wychylenie endotermiczne z minimum przy 780 i 880° wskazują na obecność węglanu magnezu i wapnia (dolomitu) z przewagą węglanu wapnia.

Krzywa 12—1: — substancją ilastą jest prawdopodobnie montmorylonit. W próbce obecna jest duża ilość minerałów węglanowych (dolomitu), co zaznacza się dużym obniżeniem (o charakterze endotermicznym) części krzywej powyżej 600° , z ostrymi wychyleniami przy 750 i 870° .

Krzywa 12—2: — szerokie wychylenie endotermiczne z minimum przy 200° przypisać należy obecności montmorylonitu podobnie jak i wychylenie powyżej 600° . Wychylenia powyżej 700° wskazują na występowanie węglanów (dolomitu) z przewagą węglanu wapnia. Efekt endotermiczny przy 550° powinien wskazywać na obecność sydereytu.

Krzywa 12—3: — efekty endotermiczne charakterystyczne dla montmorylonitu i dolomitu.

Krzywa 12—4: — podobna do poprzedniej. Oprócz montmorylonitu i dolomitu możliwa jest obecność sydereytu czym należy tłumaczyć przegięcie krzywej powyżej 400° .

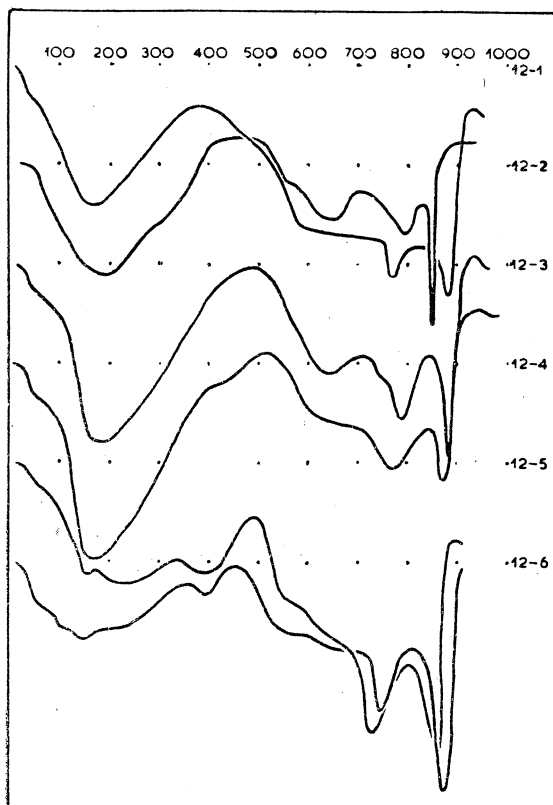
Krzywa 12—5: — Skomplikowany kształt pozwala bezspornie określić jedynie istnienie węglanów magnezu i wapnia (dolomit, anomalie o charakterze endotermicznym powyżej 700°). Określenie składnika ilastego jest bardzo trudne, gdyż nałożonych jest na siebie kilka efektów termicznych. Możliwa jest obecność minerału z grupy montmorylonitu ale w małej ilości, względnie kaolinitu z metahaloizytem. Może też być to mieszanina minerałów z powyższych grup, która daje podobny efekt termiczny wypadkowy. Bardzo ciekawe jest zagięcie endotermiczne z minimum przy 400° , które powtarza się w kilku następnych krzywych. Identyfikacja minerału, który wywołuje tę anomalię jest trudna, gdyż minerałów posiadających zmiany termiczne w tym zakresie jest niewiele a trudno przypuścić ich istnienie w tych próbkach.

Krzywa 12—6: — podobnie jak w poprzedniej bezspornie można określić jedynie obecność węglanów (dolomitu) — na podstawie dwu typowych efektów endotermicznych powyżej 750 i 850° . Kształt pozostałej części krzywej przypomina nieco krzywą chlorytów (łagodny efekt endotermiczny do 350°). Wyraźny efekt endotermiczny przy 400° przybrał w tym przypadku formę ostrego wychylenia. Taki kształt anomalii termicznej posiada w tej temperaturze (wg badań J. L. Kulp a¹⁴) getyt. Własne spostrzeżenia nad anomaliami termicznymi wodorotlenków żelaza nie potwierdziły występowania głównego endotermicznego wychylenia charakterystycznego dla getytu w tej temperaturze. Dlatego trudno jest interpretować ten efekt endotermiczny jego obecnością w próbce.

Krzywa 13—1: — dość duża zawartość węglanów (dolomitu) daje charakterystyczne dwa efekty endotermiczne powyżej 750 i 880° oraz obniżenie krzywej powyżej 600° . Efekt egzotermiczny między 280 a 520° wywołany jest obecnością substancji organicznej. Na jego tle wyraźnie zaznacza się zagięcie endotermiczne w temperaturze 400° identyczne z opisanymi poprzednio. Określenie składnika ilastego jest trudne do przeprowadzenia z powodu braku wyraźnych anomalii termicznych, przy-

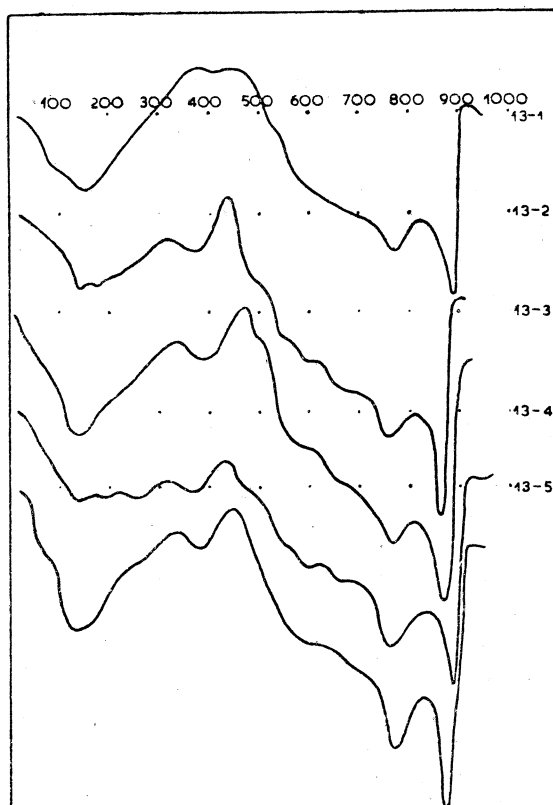
puszczalnie mamy tutaj do czynienia z minerałami z grupy illitu względnie kaolinitu i metahaloizytu.

Krzywa 13—2: — kształt krzywej bardzo złożony świadczy o skomplikowanym składzie mineralnym. Wyraźnie zaznacza się obecność zespołu minerałów węglanowych — dolomitu i innych z przewagą węglanu wapnia — na co wskazuje duży i ostry efekt endotermiczny powyżej 850°. Efekt egzotermiczny powyżej 400° tłumaczyć należy obecnością pirytu. Substancją ilastą wydaje się być kaolinit względnie minerały z grupy



Rys. 12. Krzywe termiczne różnicowe
iłw z warstw krośnieńskich górnych II
Рис. 12. Илы из кросненских высших
слоев II

Fig. 12. Upper Krosno beds



Rys. 13. Krzywe termiczne różnicowe
iłw z warstw krośnieńskich górnych III
Рис. 13. Илы из кросненских высших
слоев III

Fig. 13. Upper Krosno beds

illitu. Podobnie jak w poprzednich krzywych występuje tutaj efekt endotermiczny przy 400° bliżej nieokreślonego pochodzenia.

Krzywa 13—3: — efekty endotermiczne powyżej 750 i 850° świadczą o obecności węglanów (dolomitu). Ostre zagięcie o charakterze egzotermicznym z maksimum przy 470° wywołane jest obecnością pirytu. W tym przypadku składnikiem ilastym jest prawdopodobnie mieszanina montmorylonitu i kaolinitu, na co wskazuje dość duże i głębokie wychylenie endotermiczne z minimum przy 140° oraz niemal równie głębokie wychylenie przy 520° z minimum przy 600°. Poza tym kształt krzywej świadczy o złożonym składzie mineralogicznym trudnym do odcyfrowania bez ucie-

kania się do badań specjalnych. Podobnie u krzywych poprzednich występuje tutaj bardzo wyraźnie wychylenie endotermiczne z minimum przy 400°.

Krzywa 13—4: — wyraźnie zaznacza się na niej obecność węglanów (dolomitu) o czym świadczą efekty endotermiczne powyżej 750 i 880°; pozostała część krzywej jest trudna do zinterpretowania. Przypuszczalnie przegięcie o charakterze egzotermicznym (pomimo, że faktycznie leży w zakresie endotermicznym) pochodzi od pirytu.

Krzywa 13—5: — ma kształt niemal identyczny z krzywą 13—3 wskutek tego i interpretacja poszczególnych wychyleń jest analogiczna.

Iły miocénskie

Materiał do badań uzyskano z rdzeni wiertniczych wydobytych z odwiertów założonych w pobliżu Krakowa. Wszystkie przebadane próbki są to iły podsolne z dolnego tortonu.

Do analizy termicznej używano materiału w stanie naturalnym rozdrobionym przez utarcie w moździerz. Niektóre z nich zostały przed analizą rozdzielone drogą szlamowania na frakcję o wielkości ziarn 5 do 10 μ oraz mniejsze od 2-ch mikronów.

Ogólnie biorąc wszystkie krzywe termiczne różnicowe wskazują na występowanie w iłach miocénskich jako głównych przedstawicieli minerałów z grupy montmorylonitu. Najczęściej występującym wydaje się być montymorylonit i beidelit. Poza minerałami ilastymi na podstawie analizy termicznej stwierdzić można występowanie zmiennej ilości węglanów, głównie wapnia, glaukonitu, miki, chlorytu, pirytu i innych w małych ilościach.

Krzywa 14—1: — ił szary z głębokości 130 m (Kosocice) — kształt krzywej wskazuje na występowanie w próbce minerałów ilastych prawdopodobnie głównie beidelitu o czym świadczy głęboki efekt endotermiczny z największym wychyleniem przy 180° oraz drugi zaczynający się w pobliżu 500°. Duże odchylenie o charakterze endotermicznym zaczynające się w pobliżu 500° a kończące się w temperaturze 900° obejmuje zakres temperatur, w którym wstępują wychylenia endotermiczne wszystkich niemal minerałów ilastych oraz węglanów. Ze względu na złożony skład mineralny iłu ścisła identyfikacja jest bardzo trudna. Efekt egzotermiczny w zakresie powyżej 250° wywołany jest obecnością substancji organicznej. W temperaturze 380° występuje drugi efekt egzotermiczny spowodowany prawdopodobnie obecnością pirytu. Niewielkie wychylenie endotermiczne w temperaturze 490° pochodzi prawdopodobnie od syderytu. Wychylenie typowe dla kalcytu czy też pozostałych węglanów nie zaznacza się wyraźnie, jednak niewielkie wychylenia w obszarze 770 do 900° wydają się być zniekształconym obrazem obecności tych węglanów.

Krzywa 14—2: — będąca obrazem zmian termicznych frakcji mniejszej od 2 μ tej samej próbki iłu posiada charakter bardziej zdecydowany. Ogólny kształt krzywej przemawia za obecnością w próbce beidelitu z małą domieszką substancji organicznej. Wybitne zmniejszenie się wychylenia endotermicznego w temperaturze powyżej 650° oraz brak wychyleń charakterystycznych dla minerałów węglanowych wskazuje, że

znajdujące się w ile naturalnym węglany oraz piryty(?) mają ziarna o dużo większej średnicy.

Krzywa 14—3: — ił zielony zlustrowany z głębokości 147 m (Kosocice); — kształtem swym bardzo wyraźnie wskazuje na zawartość w próbce głównie beidelitu (z uwagi na zielone zabarwienie mógłby to być również nontronit). Wskazuje na to istnienie dużego wychylenia endotermicznego w zakresie 100 do 250° z minimum przy 175° oraz drugie mniejsze zaczynające się około 500° z minimum przy 590°. Stosunkowo łagodne podnoszenie się krzywej w przedziale 600 do 700° można by wiązać z obecnością chlorytu, który charakteryzuje się wychyleniem endotermicznym właśnie w tym zakresie temperatur. W tym przypadku substancją ilastą mógłby być beidelit a zielone zabarwienie mogłoby pochodzić od chlorytu*. Poza tym małe wychylenie endotermiczne w temperaturze powyżej 800° wskazywałoby na istnienie małych ilości węglanu wapnia ale równie dobrze może być uważane za anomalię związaną z beidelitem posiadającym również w tej temperaturze wychylenie endotermiczne, względnie z glaukonitem.

Krzywa 14—4: — przedstawia zmiany termiczne zachodzące w czasie ogrzewania frakcji o wielkości ziarn mniejszej niż 2 μ tego samego iłu. Kształt krzywej jest niemal typowy dla beidelitu, (względnie glaukonitu).

Krzywa 14—5: — ił szary z głębokości 149 m Kosocice — wskazuje na obecność beidelitu świadczą o tym efekty endotermiczne z minimum przy 175 i 620° oraz dużej ilości kalcytu — zaznaczającej się w postaci ostrego wychylenia endotermicznego z minimum 850°. Poza tym niewielkie wychylenie egzotermiczne wskazuje na obecność małych ilości substancji organicznych.

Krzywa 14—6: — przedstawiająca zmiany termiczne zachodzące w czasie ogrzewania frakcji od 5 do 10 μ ma kształt podobny do kształtu krzywej iłu w stanie naturalnym. Utrzymywanie się wychylenia endotermicznego powyżej 700° wskazywałoby na to, że kalcyt występujący w ile posiada bardzo drobne uziarnienie.

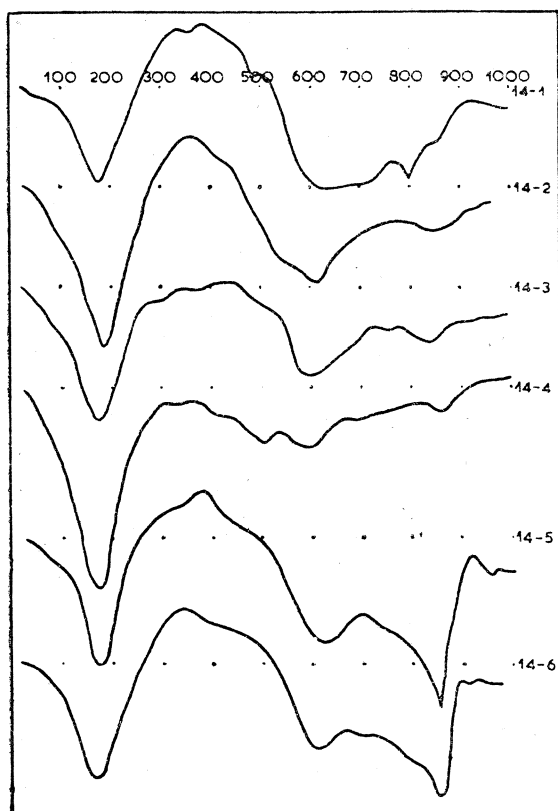
Krzywa 15—1: — ił z mułkiem z głębokości 192 m (Kosocice) — kształt podobny do krzywej 97 wskazujący na obecność w próbce beidelitu oraz węglanu wapnia (w mniejszej ilości). Poza tym zaznacza się obecność substancji organicznej w postaci wychylenia egzotermicznego w zakresie 280 do 530°. Zaznacza się tutaj małe przesunięcie drugiego minimum do temperatury 570°, co jest bardziej charakterystyczne dla beidelitu.

Krzywa 15—2: — ił szary zwiezły z głęb. 273 m (Kosocice); — jest odmienna swym kształtem od poprzednich. Zaznacza się na niej szereg stosunkowo typowych wychyleń. Substancją ilastą jest prawdopodobnie montmorylonit, co zaznacza się przesunięciem drugiego minimum do temperatury 650°. Szerokie wychylenie egzotermiczne w zakresie 230 do 450° związane jest z obecnością substancji organicznej. Ostre wychylenie egzotermiczne w temperaturze 380° tłumaczyć należy obecnością pirytu. Poza

* Możliwa jest również obecność dużej ilości glaukonitu, który wg Gorbunowej ma zupełnie podobną krzywą termiczną różnicową. Substancja ilasta zielonych iłów (montmorylonit) ma według analiz chem. A. Gawła, wykonanych w r. 1928 wzór chem. podobny do glaukonitu.

tym zaznacza się obecność syderytu, (wychylenie endotermiczne przy 480°) oraz kalcytu, o czym świadczy niewyraźne wychylenie powyżej 800°.

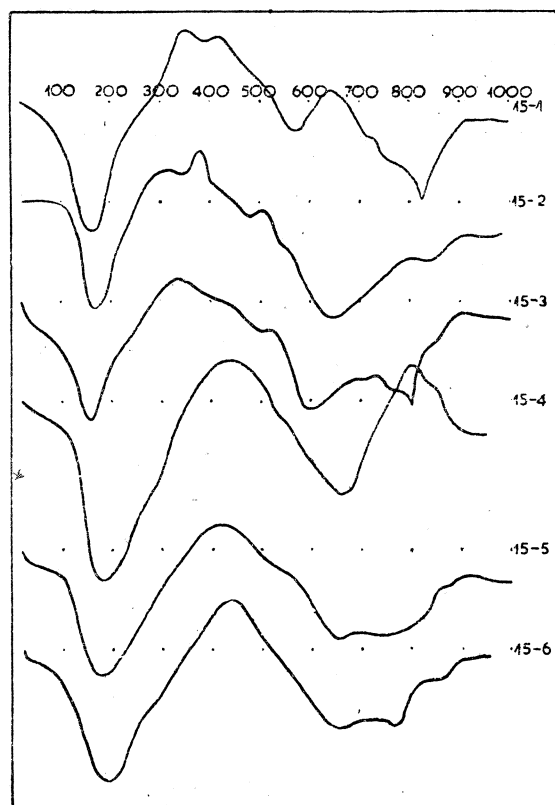
Krzywa 15—3, — będąca obrazem zmian termicznych frakcji 5—10 μ tegoż iłu ma charakter odmienny. Wychylenia endotermiczne typowe dla montmorylonitu są podobne kształtem do wychyleń na krzywej poprzedniej, poza przesunięciem drugiego minimum do temperatury 600°. Zmniejszyła się ilość substancji organicznej a powiększyła ilość węglanów (kal-



Rys. 14. Krzywe termiczne różnicowe
iłóv mioceńskich I

Рис. 14. Миоценские илы I

Fig. 14. Miocene clays



Rys. 15. Krzywe termiczne różnicowe
iłóv mioceńskich II

Рис. 15. Миоценские илы II

Fig. 15. Miocene clays

cytu); dowodzi tego wychylenie endotermiczne około 500° i powyżej 750°. Wskazywałoby to na fakt, że ziarna węglanu wapnia mają właśnie rozmiary od 5 do 10 μ .

Krzywa 15—4, — ił podsolny z Barycza — posiada niemal regularny kształt krzywej termicznej różnicowej montmorylonitu. Typowe bardzo głębokie wychylenie endotermiczne zaczynające się około 100°, największą swą wartość osiąga w temperaturze 190°. Drugie wychylenie mniejsze, osiąga swój najniższy punkt w temperaturze 665°. Niewielkie i łagodnie wychylenie egzotermiczne w zakresie 350 do 520° przypisać należy obecności w iłie substancji organicznej. Dalsze jeszcze mniejsze wychylenie w zakresie 760 do 860° nie da się usprawiedliwić obecnością jakiegoś minerału o takiej anomalii termicznej, przypisać je raczej należy na karb błędu analitycznego względnie wystąpienia jakiejś reakcji chemicznej po-

między iłem a topiącą się w tych temp. solą kuchenną. Obecność NaCl stwierdzona normalną drogą analizy chemicznej, zaznaczyła się również dużą korozją tygla niklowego.

Krzywa 15—5: — ił z Krzyszkowic; — zaznacza się tutaj bardzo wyraźnie obecność montmorylonitu, który jest dominującym składnikiem mineralnym iłu. Na jego zawartość wskazuje duże wychylenie endotermiczne w zakresie 100 do 350° (z największym wychyleniem przy 180°) oraz drugie mniejsze powyżej 550° z największym obniżeniem przy 650°. Niewielkie zagięcie krzywej w pobliżu temperatury 500° można wytłumaczyć obecnością małej ilości syderytu. Endotermiczne wychylenie powyżej 700° wywołane jest obecnością małych ilości wapnia i magnezu.

Krzywa 15—6: — ił z Barycza; — dominującym składnikiem, podobnie jak w iłu poprzednim, wydaje się być montmorylonit, na co wskazują niemal identyczne wychylenia endotermiczne. Zawartość związków organicznych zaznacza się w postaci stosunkowo ostrego wychylenia egzotermicznego w zakresie 350 do 520°. Obniżenie krzywej powyżej 700° należy tłumaczyć obecnością węglanów, głównie dolomitu. Wychylenie endotermiczne w temperaturze 750 do 770° może być również przypisane obecności pewnej ilości NaCl.

Wyniki analizy termicznej różnicowej próbek z krajowych skał ilastych, opisane w niniejszej pracy, uszeregowane według wieku geologicznego przedstawiają się następująco:

Wiek	Rejon	Przybliżona charakterystyka mineralogiczna na podstawie badań termicznych
Pliocen	ił z Wielenina	montmorylonit + metahaloizyt + węglany (kalcyt lub magnezyt?)
Miocen:orton dolny	ił z Barycza, Krzyszkowic i Kosocic	Montmorylonit lub beidelit (w przewodzie) + węglan (kalcyt) + glaukonit?
Oligocen	Iły i łupki ilaste z warstw krośnieńskich przejściowych	Montmorylonit + dolomit
	warstwy górne	I Montmorylonit + dolomit II Montmorylonit + dolomit lub kaolinit — metahaloizyt + dolomit
	warstwy dolne	Montmorylonit + dolomit
Kreda: senon	Warstwy dolno-istebniańskie	Kaolinit — metahaloizyt — illit
Jura brunatna	Glinka grójecka	Kaolinit

Wnioski. Jak już zaznaczono na początku praca niniejsza ma charakter studium doświadczalnego metody analizy termicznej różnicowej nie zaś studium termicznego krajowych skał ilastych. Dlatego też w czasie pracy zwrócono głównie uwagę na stronę doświadczalną a nie na systematyczny dobór materiału próbkowego. Uzyskane przy tym wyniki rzucają nowe światło na zagadnienie skał ilastych. W świetle tych

pierwszych badań ujawniły się duże różnice w zawartości minerałów ilastych tych skał w zależności od wieku geologicznego oraz warstwy z której zostały pobrane próbki.

Poznanie zespołu minerałów ilastych daje możliwość wnioskowania o warunkach środowiskowych¹⁸ jakie panowały w czasie osadzania się tych skał oraz śledzenia ich późniejszych przemian¹⁰. Ścisłe określenie warunków sedimentacji możliwe jest dopiero po poznaniu nie tylko grupy do której należą minerały ilaste ale bezwzględnie potrzebne do tego jest rozpoznanie pojedynczych minerałów składowych. Dlatego przy badaniu wykonywanym pod tym kątem widzenia, oprócz szczegółowego studium termicznego poszczególnych frakcji ilastych, potrzebne są jeszcze badania rentgenograficzne i inne, dające wspólnie z analizą termiczną możliwość zidentyfikowania poszczególnych materiałów ilastych.

Krzywa termiczna różnicowa materiału w stanie naturalnym bez specjalnych przygotowań jak np. rozdzielanie w zależności od wielkości ziarn, daje w większości przypadków jasny obraz składu mineralogicznego. Gdy jednak skała jest bardziej złożona mineralogicznie, z krzywej termicznej różnicowej daje się jedynie odcyfrować obecność składnika występującego w próbce w dużej ilości względnie posiadającego bardzo charakterystyczne zmiany termiczne. Tak więc w skałach bardziej złożonych stosunkowo łatwo da się stwierdzić zawartość węglanów: kalcytu i dolomitu natomiast trudniej rozpoznać obecność syderytu i magnezytu, gdyż efekty termiczne (endo-) tych ostatnich minerałów występują w zakresie, w którym większość ulega zmianom termicznym.

Występowanie w tym samym zakresie temperatur efektów endotermicznych jednego minerału oraz egzotermicznych drugiego, powoduje najczęściej zniekształcenie krzywych i niemożność bezspornego określenia istnienia danych minerałów. Jako przykład może służyć próbka nr 11—3 (z warstw krośnieńskich górnych), gdzie obecność pirytu wykazana analizą chemiczną nie da się ustalić na podstawie krzywej termicznej różnicowej. Dla ułatwienia interpretacji krzywych termicznych różnicowych, duże usługi może dać wykonanie dwu analiz termicznych tej samej próbki: jednej normalnej tzn. drogą ogrzewania w obecności powietrza oraz drugiej przez zastąpienie powietrza w piecu gazem obojętnym, najlepiej azotem. Jak wynika z ostatnich publikacji¹⁷, zmiana atmosfery w piecu powoduje wstrzymanie większości reakcji egzotermicznych (spalanie substancji organicznej, utlenianie pirytu itp.). Wskutek tego pozostałe zmiany termiczne mają na krzywej przebieg nie zaburzony. Porównanie obu krzywych normalnej i uzyskanej w zmienionej atmosferze pieca rozszerza możliwość interpretacji. Tego rodzaju badania nie były jednak wykonywane przez autora w ramach niniejszej pracy.

Minerały posiadające zmiany termiczne nie wielkie oraz przebiegające nie gwałtownie ale łagodnie a występujące w zespole z innymi minerałami są prawie niewykrywalne na drodze analizy termicznej. Takimi są np. miki i chloryty. Dlatego w krzywych uzyskanych dla próbek skał ilastych z warstw krośnieńskich nie zaznacza się obecność np. miki pomimo jej bezspornego istnienia. Podobnie rozpoznanie obecności glaukonitu nastręcza duże trudności, gdyż jego krzywa termiczna różnicowa ma kształt zbliżony do montmorylonitów.

Określenie składnika ilastego występującego w skałach o bardziej złożonym składzie mineralnym, przy pomocy analizy termicznej próbki surowej staje się często niemożliwe, zwłaszcza wówczas, gdy ilość jego jest mniejsza od ilości minerałów towarzyszących. W takich przypadkach musi się uciekać do sztucznego wzbogacania zawartości minerału poszukiwanego. Jedną z najprostszych metod i najczęściej stosowanych w tym celu jest szlamowanie. Jak metoda taka ułatwia możliwość ściślejszej interpretacji krzywych termicznych świadczą niektóre z analiz ilów mioceńskich wykonanych w toku niniejszej pracy. Jako przykład przytoczyć można krzywe 14—3 i 14—4. Il w stanie naturalnym daje krzywą termiczną różnicową (krzywa 14—3) zaburzoną nieco zwłaszcza w temperaturach wyższych (powyżej 500°). Frakcja złożona z ziarn mniejszych od 2 μ tegoż ilu daje krzywą będącą niemal typową dla beidelitu (krzywa 14—4). Stosowanie tej metody pomocniczej w analizie termicznej różnicowej rzuca również pewne światło na stosunki wielkości ziarn poszczególnych minerałów składowych, co z kolei wyjaśnia warunki panujące w środowisku sedymentacyjnym.

Ogólnie biorąc metoda analizy termicznej różnicowej, poparta w niektórych przypadkach analizą termiczną przez oznaczanie strat na wadze otwiera nowe możliwości w badaniach mineralogicznych i petrograficznych zwłaszcza na tak trudnym odcinku jak badanie minerałów ilastych.

Przeprowadzenie pewnych zmian technicznych w aparaturze w kierunku zmniejszenia wielkości potrzebnej do badania próbki oraz ustabilizowania szybkości wzrostu temperatury umożliwi przejście w drugi etap pracy: w studium krajowych skał ilastych w oparciu o analizę termiczną różnicową. Część badań w tym kierunku została już wykonana jednak ze względu na charakter niniejszej publikacji nie została tutaj zamieszczona.

Składam serdeczne podziękowanie wszystkim, którzy byli pomocni w wykonaniu niniejszej pracy: przede wszystkim Panu Profesorowi Dr A. Gawłowi za ogólną opieką i cenne rady, Mgr Inż Zb. Obuchowiczowi i Mgr I. Kozubek za dostarczenie próbek z warstw krośnieńskich i pomoc w wykonaniu analiz, Mgr J. Calikowskiemu za dostarczenie próbek z warstw istebniańskich.

LITERATURA

1. Gad G. M., Barrett L. R.: „The constitution of some Egyptian clays” *Min. Mag.* 1949, XXVIII, 205, 587. — 2. H. Le Chatelier: *Bull. Soc. Franc. Min.* 1887, 10, 204. — 3. Ginsberg A. S.: Eksperymentalna petrografia, 1951. — 4. Piotrowski H. L.: O naturze chemicznej haloizytu i o alofanoidach. *Arch. Min.* X. 1934. — 5. Orcel J., Caillère S.: Differential thermal analysis of Montmorillonite, *Compte Rendu*, 1933, 147, 774. — 6. Grim R. E., Rowland R. A.: Differential thermal analysis of clay and other hydrous materials, *Am. Min.* 1942, 27, 746, 801. — 7. Kerr P. F., Kulp J. L.: Multiple thermal analysis, *Science*, 1947, 105 2729. — 8. Duval C.: Continuous weighing in analytical chemistry, *Anal. Chem.*, 1951, 23, 9, 1271. — 9. Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques, różni autorzy, *Anal. Chim. Acta* 1951, Nr 1, 2, 3, 4, 5. — 10. Siedleckij J. D., Samodurov P. S.: Mineralogiceskij mietod korrelacji osadocznych gieologiczeskich obrazowanij, *Zap. Wsiesoj. Min. Ob.*, 1950, LXXIX, 2, 137. — 11. Betiechtin A. G.: Mineralogija, 1950. — 12. Kamecki St.: Przyczynek do znajomości glinki grójeckiej, *Chemik Polski*, 1910. — 13. Barshad I.: „Calibration of differential thermal analysis apparatus” *Am. Min.* 1952, 37. — 14. Kulp J. L., Trites A. F.: Differential ther-

mal analysis of natural ferric oxides, *Am. Min.*, 1951. — 15. Głogoczowski J. J.: Charakterystyka limonitów krajowych przy pomocy analizy termicznej uproszczonej, *Rocznik P.T.G. w druku*. — 16. — — Uproszczona analiza termiczna różnicowa ilów, *Nafta*, 1951, 10. — 17. Rowland R. A., Levis D. R.: Atmosphere control in thermal analysis, *Am. Min.* 1952. — 18. Grim R. E.: Clay mineralogy and the petroleum industry. *World Oil*, 1952, 132, 4, 61. — 19. Lewando E. P.: *Zap. Wsiesoj. Min. Ob.* 1947, LXXVI, 4, 273. — 20. Gorbunowa L. L.: *Trudy Inst. Geol. Nauk*, 1950, 114, 40, 65. — 21. Gawel A.: Über die chem.-miner. Zusammensetzung roter und grüner eozäner Schiefertone der Ostkarpaten. *Bul. Ac. Polon. des Sc.* 1928.

РЕЗЮМЕ

Приступая к исследованию в области дифференциального термического анализа произведены были исследования как вступительный экспериментальный этап упрощенным методом. Полученные при этом результаты разрешили на разработку аппаратуры, которая вследствие трудностей получения соответствующих вспомогательных материалов и измерительных приборов, составляет индивидуальную разновидность измерительной системы.

Комплекс измерительного прибора состоит из никелевого блока, имеющего отверстия на исследуемые пробы, помещенного в электрической печи. Термические перемены регистрируются посредством термоэлементов на светочувствительной бумаге.

Блок из электролитического никеля имеет три углубления из которых два (12 мм в диаметре) предназначены для исследуемой субстанции, третье отверстие (7 мм в диаметре) наполненное окисью алюминия прокаленного в 1000°, как субстанция термически нейтральная.

Дифференциальный термоэлемент построен из Pt и Pt Rh. Одна спайка термоэлемента помещена в исследуемой субстанции, другая в окиси алюминия. Указателем тока является зеркальный гальванометр, которого изгиб регистрируется фотографически на светочувствительной бумаге. В образце исследуемой субстанции находящейся в другом большем углублении помещается нормальный термоэлемент Pt/Pt Rh, который соединен со стрелочным гальванометром отмеченным градусами Цельсия. Во время согревания при каждых 100°, при ручном включении зажигается световой сигнал, который регистрируется на светочувствительной бумаге. Этим способом на рисунке термических перемен получено одновременную запись температуры пробы.

Никельный блок помещается в электрической, опорной, тиглевой печи, которая, может быть согреваемая до 1000°. Возрастание температуры регулируется ручным способом при помощи автотрансформатора с непрерывным регулированием напряжения, в пределах от 0 до 220 V. Это регулирование производится на основании экспериментально установленной программы. Этим способом получено почти линейное возрастание температуры.

В описанном этапе работы в данной публикации главное внимание обращено на экспериментально-аппаратурную часть, поэтому исследованный материал горных пород не составляет стратиграфических серий, целесообразно собранных и непрерывных.

Результаты термического дифференциального анализа образцов глинистых пород описанных в данной публикации уставлено в ряды по геологическому возрасту и представляются следующим образом.

Эпоха	Район	Приблизительная минералогическая характеристика на основании термических исследований
Плиоцен	Ил из Веленина	Монтмориллонит + метагалоизиты + карбонаты (кальцит или магнезит ?)
Миоцен	Илы из Барича, Кржишковиц и Косоциц	Монтмориллонит или бейдетит (преимущественно) + карбонат (кальцит) + гяуконит ?
Олигоцен	Илы и глинистые сланцы из Кросненских переходящих слоев	Монтмориллонит + гяуконит
	верхние слои	I Монтмориллонит + доломит II Монтмориллонит + доломит или каолинит — метагалоизит + доломит
	Нижние слои	Монтмориллонит + доломит
Бурая юра	Гроецкий суглинок	Каолинит
Сенонский мел	Нижнеистебнянские слои	Каолинит — метагалоизит — иллит

Выводы. Как уже было отмечено в начале, данная работа имеет характер экспериментального изучения метода дифференциального термического анализа, но не термического исследования местных глинистых пород. Поэтому во время работы главным образом обращено внимание на экспериментальную сторону, но не на систематический подбор пробирного материала. Полученные при этом результаты бросают новый свет на проблему глинистых пород. В свете этих первых исследований обнаружились большие разницы в составе минералов этих глинистых пород, в зависимости от геологического возраста слоя, из которого взяты пробы.

Познание агрегата глинистых минералов дает возможность делать выводы об условиях окружающей среды ^{18/}, какие существовали во время осадкообразования этих пород, а также следить их более поздние перемены ^{10/}. Точное определение условий седиментации возможно лишь только после познания не только группы, к которой принадлежат глинистые минералы но для этого нужно безусловно знать поодионочно и составные минералы. Поэтому при исследовании с этой точки зрения, кроме подробного термического изучения отдельных глинистых фракции, нужны еще рентгенографические исследования и др., дающие совместно с термическим анализом возможность сравнения отдельных глинистых пород.

Кривая термическая дифференциальная материалов в натуральном состоянии, без специальных приготовлений, как напр. разделения в зависимости от величины зерен, дает в большинстве случаев ясный образ минералогического, состава. Если же однако, порода имеется более сложная, в этом отношении из кривой термической дифференциальной дается отшифровать только присутствие элемента выступающего в пробе в большом количестве обладающего очень характерными термическими переменами. И так, в породах более сложных до-

вольно легко дается установить состав карбонатов: кальцита и доломита, но зато труднее узнать присутствие сидерита и магнезита, так как эффекты термические (эндо —) этих последних минералов выступают в пределе, в котором большинство минералов тоже подвергаются термическим переменам.

Выступление в этом самом пределе температур эндотермических эффектов одного минерала а также экзотермических другого, очень часто вызывает деформирование кривых и невозможность бесспорного определения существования данных минералов. Примером может служить проба № 11—3 (с верхних красненских слоев), где присутствие пирита установлено химическим анализом, а нельзя установить на основании кривой дифференциальной термической. Для облегчения интерпретации кривых дифференциальных может отдать большие услуги выполнение двух термических анализов той же самой пробы: одной нормальной, значит посредством согревания в присутствии воздуха, а другой, заменив воздух в печи нейтральным газом, лучше всего азотом. Как известно из последних публикаций смена атмосферы в печи причиняет воздержание большинства экзотермических реакций (сгорание органической субстанции окисление пирита и т. п.). Вследствие того оставшиеся термические перемены на кривой имеют ход равномерный. Сравнение обеих кривых нормальной и полученной в печи с измененной температурой расширяет возможность интерпретации. Этого рода исследования не были автором исполнены в пределах данной работы.

Минералы, проявляющие небольшие термические перемены а также проходящие, не бурно но легко, выступающие в обществе других минералов, почти не обнаруживаются путем термического анализа. Такими бывают напр. слюды и хлориты. Поэтому в кривых, полученных для проб глинистых пород из красненских слоев не намечается присутствие напр. слюды, несмотря на её бесспорное существование. Распознавание присутствия гляуконита также составляет большие трудности, так как его дифференциальная термическая кривая имеет форму приближенную монтморилонитам.

Определение глинистого элемента выступающего в породах с более сложным минеральным составом становится часто невозможным при помощи сырой термической пробы, именно тогда, когда его количество есть меньше от количества сопровождающих минералов. В таких случаях должно прибегнуть к искусственному обогащению содержания исследуемого минерала. Одним из самых простых методов и очень часто применяемых для этой цели является очистка. Как такой метод облегчает возможность точнейшей интерпретации термических кривых свидетельствуют некоторые анализы, миоценовых илов исполненные в течении данной работы. Как пример можно привести кривые 14—3 и 14—4. Ил в натуральном состоянии дает дифференциальную термическую (кривая 14—3) несколько взволнованную, главным образом в высшей температуре (свыше 500°). Фракция составлена из зерен меньших 2 и этого ила дает кривую почти типичную для бейдедита (кривая 14—4). Применение этого метода подсобного в дифференциальном термическом анализе тоже бросает некоторый свет на отношения величины отдельных зерен составных минералов, что в свою очередь выясняет данные условия в седиментационной среде.

Вообще метод дифференциального анализа, поддержанный в некоторых случаях термическим анализом посредством обозначения потерь на весах, открывает новые возможности в исследованиях минералогических и петрографических, а именно на так трудном секторе, как исследование глинистых минералов.

Введение некоторых технических изменений в аппаратуре по направлению уменьшения величины нужной к исследованию пробы, а также чтобы стабилизировать скорость возрастания температуры, дает возможность перейти к другому этапу работы: к изучению местных глинистых пород, опираясь дифференциальным термическим анализом. Часть исследований в этом направлении уже исполнена, однако в отношении к характеру данной публикации здесь не помещена.

SUMMARY

Abstract. Thermal differential curves for Miocene clays, Eocene and Upper Cretaceous shales of the Carpathian flysch are presented and the results in relation to the geological age are discussed.

As the initial experimental stage of his investigations in the field of differential thermal analysis, the author carried out studies by means of a simplified method. The results thus arrived at made possible the elaboration of an equipment that has not been employed anywhere else; on account of difficulties in acquiring suitable auxiliary materials and measuring instruments, the above-mentioned equipment constitutes an individual variation of a measuring system.

The measuring aggregate is composed of a nickel block, with cavities for the examined samples, placed in an electric furnace. Thermic changes are recorded on photosensitive paper by means of thermo-elements.

The block, made of electrolytic nickel, is provided with three cavities, two of which (with a diameter of 12 millimetres) are intended for the examined substance, while the third aperture (with a diameter of 7 mm) is filled with aluminium oxide, baked up to a temperature of 1000°, as a substance that is thermally neutral. The differential thermo-element is made of Pt and PtRh. One junction of the thermo-element is placed in the examined substance, the other in the aluminium oxide. The current indicator is a mirror galvanometer, the deflections of which are registered photographically on photosensitive paper. In the sample of the investigated substance placed in the other larger cavity, there is inserted a normal thermo-element (Pt/PtRh), connected with an indicator galvanometer, graduated in Centigrade degrees. Every 100° during the heating is switched on, by hand, a light signal which is registered on the photosensitive paper. Thus, on the graph of thermal changes, there is a simultaneous record of the samples temperature.

The nickel block is placed in an electric resistance crucible that can be heated up to a temperature of 1000°. The temperature rise is regulated by hand by means of an autotransformer with continuous tension regulation within the limits of 0—220 V. The regulation is carried out in accordance with a plan established experimentally. In such manner there was attained an almost linear growth of temperature.

In the investigational stage described herein, attention was directed chiefly to experiments with the equipment; consequently, the investigated rock material does not constitute intentionally collected or continuous stratigraphic series.

The results of the differential thermal analysis carried out on samples of clay rocks and described in the present publication, arranged according to the geological age of the samples, are as follows:

Age	Region	Approximate mineralogical characteristic on the basis of thermal investigations
Pliocene	Clay from Wielenin	montmorillonite + metahalloysite + carbonates (calcite or magnesite?)
Miocene	Clays from Barycz, Krzyszkowice, and Kosocice	montmorillonite or beidelite? (in predominance) + carbonate (calcite) + glauconite?
Oligocene	Clays and argillaceous shales from the transition Krosno strata	montmorillonite + dolomite
	upper strata	I: montmorillonite + dolomite II: montmorillonite + dolomite or kaolinite — metahalloysite + dolomite
	lower strata	montmorillonite + dolomite
Cretaceous	lower Istebna strata	kaolinite — metahalloysite — illite?
Brown Jura	Grójec clay	kaolinite

Conclusions. As already mentioned, the work presented herein has the character of an experimental study concerning the method of differential thermal analysis, and not that of a thermic study of Polish clay-rocks. Therefore, in the course of the investigations, attention was directed chiefly to the experimental side of the problem, and not to a systematic choice of the sample material. The results arrived at on this occasion shed new light on the problem of clay rocks. In the light of these initial investigations great differences were disclosed with regard to the composition of clay minerals in these rocks, depending on the geological stratum from which the samples were collected.

A knowledge of the aggregate of clay minerals enables one to draw conclusions concerning the environmental conditions¹⁸ existing during the sedimentation of these rocks, and to trace their subsequent alterations¹⁰. A precise determination of the circumstances of sedimentation requires not only a knowledge of the group to which the clay minerals belong; absolutely necessary is an identification of the separate constituent minerals. Consequently, when investigations are being carried out from this point of view, apart from a detailed thermal study of the separate clay fractions also necessary are roentgenographic and other examination, enabling together within thermal analysis an identification of the separate clay minerals.

The differential thermal curve of the material in its natural state, without such special preparations as, e. g., segregation in accordance with grain size, gives in most cases a clear picture of the mineralogical composition. However, when a rock is more complex in this respect, it is possi-

ble from the differential thermal curve to decipher only the presence of a constituent existing in the sample on a large quantity, or displaying highly characteristic thermal changes. Thus in the more complex rocks it is relatively easy to discover the presence of carbonates: calcite or dolomite; it is more difficult to determine the presence of siderite or magnesite, inasmuch as the thermal (endothermic) effects of the latter minerals occur within a range in which most of the clayey minerals also undergo thermal changes.

The occurrence within the same temperature range of the endothermic effects of one mineral, and the exothermic effects of another, very frequently produces a deformation of the curves and makes it impossible to determine indisputably the given minerals. Sample No. 11—3 from the upper Krosno strata may serve as an example: the presence of pyrite proved by chemical analysis, cannot be determined on the basis of the differential thermic curve. In facilitating the interpretation of differential thermal curves great services can be rendered by the execution of two thermic analyses of one sample: one normal analysis, e. g., by means of heating in the presence of air, and another analysis in which the air in the furnace is substituted by a neutral gas, nitrogen being the best. As we see from the latest publications, the change of atmosphere in the furnace causes a check of most exothermic reactions (combustion of organic substance, oxidation of pyrite, etc.). In consequence thereof the remaining thermic changes display an undisturbed course of their curve. A comparison of both curves, the normal one and the one obtained in the altered atmosphere of the furnace, increases the possibilities of interpretation. Such studies, however, were not carried out by the author within the limits of his work reported herein.

Minerals displaying thermal changes that are small and that run a mild, not violent, course, are almost undeterminable by means of thermal analysis when they occur together with other minerals. Such, e. g., are mica and chlorites. Consequently, in the curves obtained for samples of clay rocks from the Krosno strata, the presence of mica, e. g., does not manifest itself, although its existence is indisputable. In a similar manner it is very difficult to ascertain the presence of glauconite, on account of fact its differential thermal curve has a shape resembling that of montmorillonites.

Determination of a clay constituent occurring in rocks of a more complex mineral composition frequently becomes impossible by means of thermal analysis of a crude sample, particularly when its quantity is smaller than that of the accompanying minerals. In such cases it is necessary to have recourse to an artificial enrichment of the content of the sought-after mineral. One of the most simple methods and one that is most frequently applied for this purpose, is washing. Some of the analyses of Miocene clays, carried out during the investigations described herein, prove how this method facilitates a more precise interpretation of thermal curves. Curves No. 14—3 and 14—4 may be quoted as examples. Clay in its natural state display a differential thermal curve (curve Nr. 14—3) that is slightly disturbed, especially at high temperatures (above 500°). The fraction of the same clay composed of grains smaller than 2 μ gives a curve that is almost typical of beidelite (curve No. 14—4). Applica-

tion of this auxiliary method in differential thermal analysis also sheds some light on the grain-size relations of the various constituent minerals; this in turn explains the conditions existing in the sedimentation milieu.

In general, the method of differential thermal analysis, backed up in some cases by thermic analysis based on the determination of weight losses, opens up new possibilities in mineralogical and petrographic investigations, particularly in such a difficult field as the study of clay minerals.

The realization of certain technical alterations in the equipment, aiming at a size reduction of the sample needed for investigation and at stabilizing the rate of temperature rise, will make it possible to proceed to the next stage of the author's work; a study of Polish clay rocks, based on differential thermal analysis. Part of the investigations in this direction have been already accomplished; however, on account of the character of the present publication, they are not included herein.