Anna LANGIER-KUŹNIAROWA

Wpływ stabilizatorów na substancję ilastą w analizie granulometrycznej

WSTĘP

Analiza granulometryczna może polegać bądź na mechanicznym podziale skały na frakcje w drodze ich wyodrębnienia, bądź na pośrednich obliczeniach — w zależności od celu analizy i zastosowanej metody.

Skład granulometryczny skał ilastych stanowi cechę charakteryzującą je zarówno pod względem petrograficznym, jak i fizycznym, toteż problemy metod badawczych i sposobów preparowania próbek do analiz granulometrycznych są opisywane w wielu podręcznikach i pracach z zakresu petrografii, gruntoznawstwa, mechaniki gruntów, gleboznawstwa, ceramiki i innych.

Jednym z zagadnień spornych i dotychczas nierozstrzygniętych jest sposób przygotowania próbek skał ilastych do analizy mechanicznej.

Ogólnie można wyróżnić tu trzy metody: 1) rozdrobnienie mechaniczne, 2) rozdrobnienie mechaniczne łącznie z chemicznym (dodanie stabilizatora), 3) rozdrobnienie mechaniczne z dodatkiem stabilizatora chemicznego, w połączeniu z gotowaniem.

Najczęściej zalecane są dwie pierwsze metody, jednakże nie bez zastrzeżeń co do ewentualnego wpływu stabilizatora chemicznego na analizowaną substancję ilastą. Sposób trzeci jest przez petrografów odrzucany, jako prawdopodobnie zmieniający chemicznie substancję ilastą. Jest on jednak powszechnie stosowany w praktyce laboratoriów gruntoznawczych i gleboznawczych.

Te właśnie rozbieżności metodyczne, wynikające z niewystarczającego jeszcze stopnia poznania mikrostruktury i właściwości minerałów ilastych, stały się powodem podjęcia przeze mnie niniejszego tematu jako zagadnienia oczekującego opracowania.

Zastrzeżenia, dotyczące ewentualnej zmiany składu chemicznego i struktury minerałów ilastych pod wpływem odczynników chemicznych nie były nieuzasadnione. Znane są bowiem doświadczenia, polegające na przemianie określonych minerałów ilastych na inne w drodze nasycenia ich pewnymi solami, często również przez jednoczesne gotowanie. Powszechnie znane są tu doświadczenia S. Caillère, S. Hennina, S. Meriaux polegające na przemianie montmorylonitów w hydromiki, montmorylonitów w chloryty, montmorylonitu w kaolinit itp.

Niektóre z tych doświadczeń powtórzyłam na znanym polskim bentonicie z Chmielnika (J. Czarnocki, 1958) i otrzymałam wyniki analogiczne do opisanych w piśmiennictwie, np. pod wpływem KCl lub KOH bentonit montmorylonitowy uległ przemianie na hydromikę, co stwierdzone zostało rentgenograficznie w postaci zmiany refleksu podstawowego ok. 14 Å na refleks ok. 10 Å. Gdyby wpływ stabilizatorów używanych do analizy granulometrycznej był analogiczny, tzn. gdyby powodowały one przemianę natury substancji ilastej w czasie preparowania i wykonywania analizy, otrzymane wyniki granulometryczne dotyczyłyby skały pochodnej, o innym składzie mineralnym i innym uziarnieniu niż próbka wyjściowa, co jest jednoznaczne z błędnym wynikiem analizy.

Wątpliwości wysuwane w niektórych pracach, a dotyczące możliwości przemian strukturalnych w minerałach ilastych pod wpływem stabilizatorów, a szczególnie przy gotowaniu (W. C. Krumbein, F. J. Pettijohn, 1938, M. N. Szkabara, Z. W. Kostiukiewicz, 1952; M. F. Wikułowa, 1957), wypływały z ogólnie uznanej aktywności chemicznej wysokodyspersyjnej frakcji skał ilastych i doświadczeń S. Caillère i innych.

Niewątpliwie w związku z obecnością stabilizatora w zawiesinie następuje wymiana jonów w substancji ilastej, a wiadomo z literatury, że rodzaj zaadsorbowanych jonów ma znaczny wpływ na wiele cech minerałów ilastych. Pod wpływem np. jonów wymiennych zmienia się przebieg krzywych termicznych (I. Barshad, 1950; R. C. Mackenzie, K. R. Farquharison, 1953), charakter reakcji barwieniowych (M. A. Ratiejew, 1958), odporność termiczna w warunkach hydrotermalnych (L. L. Ames, L. B. Sand, 1958), pojemność wymiany kationów, plastyczność i pęcznienie (N. W. Kołomieński, 1955; W. A. Prikłoński, 1955 i inni).

Zmiana granic konsystencji minerałów ilastych pod wpływem różnych elektrolitów, np. Na_2CO_3, jest szczegółowo opracowywana i wykorzystywana w praktyce ceramicznej (J. Konarzewski, M. Latusek, 1948; J. Just, 1948; S. Rozenberg, 1949).

Według A. Mathieu-Sicaud i innych (1951) nasycenie kationami wymiennymi powoduje w minerałach ilastych zmiany wykrywalne za pomocą mikroskopu elektronowego (zmiany charakteru krawędzi krystalitów).

Jak wynika z przytoczonych przykładów, nasycenie substancji ilastej odczynnikami chemicznymi może powodować albo zasadnicze zmiany strukturalne i przemianę w inny minerał ilasty, albo wymianę jonów, która w zależności od rodzaju minerału ilastego, rodzaju stosowanych jonów i warunków fizyczno-chemicznych środowiska może powodować mniej lub więcej widoczne zmiany własności fizycznych i chemicznych minerału ilastego [1].

Należy zwrócić także uwagę na zagadnienie rozpuszczalności minerałów ilastych w zależności od rodzaju i stężenia odczynników. Znane mi z literatury badania P. G. Nuttinga (1943) dotyczyły rozpuszczalności montmorylonitu w różnych roztworach, m. in. w zmiennych stężeniach roztworu Na_2CO_3. Według P. G. Nuttinga minimum rozpuszczalności

1 Jedna z metod identyfikacji rentgenograficznej wermikulitów polega na analizowaniu próbki nasyconej solami NH_4^+, co powoduje charakterystyczną zmianę refleksu podstawowego (G. W. Brindley, 1955; G. F. Walker, 1949).

bentonitu montmorylonitowego (z Wyoming) przypada na 0,05% roztwór Na_2CO_3, czyli na stężenie, w jakim soda jest najczęściej stosowana jako stabilizator. W miarę wzrostu stężenia Na_2CO_3 rozpuszczalność montmorylonitu szybko wzrasta.

Prawdopodobne jest również zjawisko częściowego rozpuszczania minerałów współwystępujących w skałach ilastych obok typowych minerałów ilastych, jak wodorotlenki żelaza i glinu. Zjawisko to zaobserwowałam również w odniesieniu do analizowanego hydrargilitu. Według L. Erdeya i F. Paulika (1955) hydrargilit i bemit, powtórnie strącone po rozpuszczeniu, wykazują znaczne zmiany w przebiegu DTA, przy czym pod działaniem zimnego amoniaku wytrącający się wodorotlenek glinu ma charakter żelu, natomiast po gorącym NH_4OH wytrąca się krystaliczny wodorotlenek, jednak takie zróżnicowanie w warunkach preparowania do analizy granulometrycznej (na zimno i z gotowaniem) nie występuje.

Należy tu jeszcze zwrócić uwagę na mało dotychczas opracowany problem wpływu substancji organicznych na zjawiska zachodzące w skałach ilastych. Zagadnienie to dotychczas było poruszane wyłącznie przez gleboznawców w odniesieniu do zjawisk ściśle związanych z tym kierunkiem, np. J. S. Sohn i M. Peech (1948) badając różnice ilościowe w zatrzymywaniu ilości amonu i potasu w glebach stwierdzili, że NH_4^+ jest na ogół zatrzymywany w większych ilościach niż K^+, ale w ilości zależnej od pH i ilości substancji organicznej, w odróżnieniu od potasu, którego zatrzymywana ilość zależy jedynie od rodzaju i ilości substacji ilastej.

Oprócz stężenia, czasu i temperatury nasycania solami substancji ilastej, istotny wpływ mają również własności fizyczno-chemiczne kationów Na^+ i NH_4^+, jak wielkość ładunku, promień jonowy, zdolność hydratyzacji itp.

Rodzaj anionu ma tu pewne znaczenie, ale nie jest ono zasadnicze. Opisane w literaturze przemiany montmorylonitów w hydromiki dokonywane były przy zastosowaniu K_2SiO_3, KOH, KCl, zawsze z analogicznym rezultatem. Uboczny wpływ rodzaju anionu został stwierdzony przez M. M. Mortlanda i J. E. Giesekinga (1951), którzy zauważyli, że szybkość tej przemiany jest większa przy stosowaniu K_2SiO_3 niż przy KOH.

W związku z tymi problemami nasunęła się potrzeba stwierdzenia doświadczalnego, czy wpływ stabilizatorów chemicznych, peptyzujących zawiesinę ilastą, rzeczywiście powoduje zmianę składu mineralnego skały ilastej.

Badania prowadziłam w dwu kierunkach:

— sprawdzenia wpływu stabilizatorów na ilościowe wyniki analizy granulometrycznej,

— stwierdzenia obecności lub braku zmian jakościowych substancji ilastej pod wpływem stabilizatorów.

Ze względu na zasadnicze różnice struktury i własności fizyczno-chemicznych poszczególnych minerałów ilastych i przewidywane różnice w sposobie reagowania na stabilizatory, każdą użytą do badań próbkę poddałam identyfikacji petrograficznej, głównie metodą termiczną i rentgenograficzną, z podaniem opisu makroskopowego i podstawowych własności fizycznych skały.

Ogółem wykonałam badania na 25 próbkach, przy użyciu 5 różnych stabilizatorów z pomocą gotowania lub bez, w celu wykrycia ich wpływów

na wyniki ilościowe analizy granulometrycznej. Starałam się dobrać taki zespół próbek, które reprezentowałyby podstawowe typy skał ilastych „monomineralnych" (w znaczeniu występowania w nich przynajmniej w zdecydowanej przewadze jednego minerału ilastego), np. bentonit montmorylonitowy, kaolin, ił haloizytowy, endelitowy, jak również pospolite skały ilaste mieszane, np. montmorylonitowo-illitowe. Tym tłumaczy się pewna przypadkowa jednostajność stratygraficzna próbek, pochodzących w znacznej części z trzeciorzędu, gdyż chodziło tu o dobranie próbek o odpowiednim składzie mineralnym, a nie o przegląd regionalny lub stratygraficzny typów skał ilastych.

Ze względu na pewną odmienność reagowania na stabilizatory skał ilastych zawierających domieszkę $CaCO_3$, do analizy użyto również próbek wapnistych, głównie w grupie skał mieszanych.

Ogółem wykonałam 202 analizy granulometryczne metodą pipetową. Stosowanie jednej tylko metody analizy granulometrycznej wystarczyło do stwierdzenia zależności między rodzajem użytego stabilizatora a wynikiem ilościowym analizy granulometrycznej. Chodzi tu bowiem jedynie o wyniki porównawcze, a nie dokładne stwierdzenie rzeczywistego składu mechanicznego poszczególnych próbek. Z tego też powodu nie zastosowano tu najdokładniejszej, ale bardzo długotrwałej metody sedymentacyjnej Atterberga, poprzestając na metodzie pipetowej, która według większości autorów uchodzi za najdokładniejszą spośród pozostałych metod analizy granulometrycznej skał ilastych.

Po przeprowadzeniu analiz granulometrycznych poddałam niektóre próbki, prawie monomineralne (montmorylonitu, illitu, kaolinitu, endelitu, haloizytu i boksytu hydrargilitowego), badaniom mineralogicznym.

Oprócz zwykłej identyfikacji, wykonałam dla wymienionych próbek monomineralnych ponad 50 zdjęć rentgenowskich, stosując uprzednio różne sposoby preparowania. Wykonałam również szereg analiz termicznych, mogących rzucić pewne światło na rodzaj i stopień wymiany jonów oraz przeprowadziłam również próbę wykorzystania metody emisyjnej analizy spektralnej do oznaczenia wymiany jonów.

Serdeczne podziękowania składam Panu Profesorowi Dr A. Gawłowi za skierowanie moich zainteresowań w kierunku niepirogenicznych przemian substancji ilastych, za cenne uwagi, rady i wieloletnią opiekę nad prowadzonymi przeze mnie badaniami.

Również serdeczne podziękowania składam Panu Profesorowi A. Łaszkiewiczowi za umożliwienie mi wykonania pracy w kierowanym przez Niego Zakładzie Petrografii i Geochemii I. G. oraz za życzliwie udzielane mi rady w toku pracy.

UWAGI O PREPAROWANIU BADANYCH PRÓBEK ILASTYCH

Każda ze znanych metod analizy granulometrycznej ma zalety i wady, od których zależy dokładność wyników i charakterystyka składu granulometrycznego skały.

Przygotowanie próbki do analizy jest odrębnym zagadnieniem, ma ono istotny wpływ na wyniki analizy mechanicznej.

Przygotowanie skał ilastych do analizy granulometrycznej sprowadza się do właściwego rozdrobnienia próbki i doboru stabilizatora chemicznego, mającego na celu zapobieżenie koagulacji frakcji koloidalnej.

W praktyce przyjęło się, że do każdej analizy mechanicznej stosuje się peptyzację osadu w celu uzyskania maksymalnego stopnia dyspersji próbki. Wydaje się jednak, że nie zawsze jest to słuszne i że peptyzowanie substancji ilastej powinno być uzależnione od celu analizy. Jeżeli osad ilasty strąca się wskutek koagulacji, to można założyć, że w warunkach naturalnych zachodzi sedymentacja agregatowa. Wobec tego mechaniczna analiza granulometryczna powinna być przeprowadzona jako tzw. analiza mikroagregatowa (wg terminologii gleboznawczej), a więc bez sztucznego dyspergowania odczynnikami chemicznymi, lecz przy zachowaniu naturalnej wilgotności i struktury skały oraz stałej temperatury środowiska, ponieważ wpływy fizyczne mogą w pewnych wypadkach spowodować dodatkową koagulację substancji ilastej.

Wymienione warunki analizy powinny być zachowane przy ustalaniu składu mineralnego poszczególnych frakcji. Wielkość frakcji byłaby wówczas najbardziej zbliżona do wielkości w czasie naturalnej sedymentacji badanego osadu.

Wydaje mi się, że również przy analizowaniu próbek ilastych przechowywanych przez dłuższy czas w zmienionych warunkach (temperatury, wilgotności) wskazane jest, niezależnie od celu analizy, preparowanie chemiczne, aby usunąć wtórną koagulację spowodowaną wpływami środowiska na próbkę w czasie jej przechowywania. Preparowanie chemiczne może wówczas tylko przybliżyć wynik analizy granulometrycznej do rzeczywistego składu agregatowego skały ilastej (w chwili sedymentacji).

Należy przy tym zwrócić uwagę na pewne zagadnienia związane z doborem stabilizatorów i ich stężeń, ze względu na ich działanie zaobserwowane w praktyce laboratoryjnej:

1. Vendl i in. (1935) porównując wyniki otrzymane przy zastosowaniu 0,01 *n*, 0,1 *n* i 1 *n* amoniaku stwierdzają, że stosunkowo najwyższy stopień dyspersji daje 0,1 *n* NH_4OH. Stężenie 1 *n* powoduje zwykle — z wyjątkiem próbek słabo humusowych — słabą koagulację, jednak ogólnie biorąc, amoniak daje stosunkowo wysokie wartości dla frakcji średnicy poniżej 0,002 i 0,001 mm. M. N. Szkabara i Z. W. Kostiukiewicz (1952) polecają stężenie 0,25% NH_4OH, zwracają jednak uwagę na fakt, że amoniak działa dyspergująco tylko w przypadku próbek bezwapiennych, natomiast już w obecności 1% węglanów działa jako koagulator.

Z. Wiłun (1947) podaje stężenie 0,15% z zastrzeżeniem stosowania wyłącznie do próbek bezwapiennych.

B. Rossiński (1952) poleca stężenie również 0,15% pod warunkiem stosowania do próbek zawierających mniej niż 1% węglanów.

2. Przy stosowaniu szczawianu sodu wg A. Vendla i in. (1935) należy używać stężenia 0,005 mm, przy czym nadaje się on również do próbek wapnistych. Wadą jego jest — jak już wspomniano — wytrącanie nierozpuszczalnego osadu szczawianu wapnia. Poza tym wg wymienionych autorów — szczawian sodu daje stosunkowo wysokie wartości procentowe frakcji 0,002÷0,001 mm, natomiast prawdopodobnie powoduje koagulację cząstek drobniejszych, dlatego też nie ma zastosowania do dalszego podziału, wystarcza jednak do wydzielenia cząstek średnicy poniżej 0,002 mm.

Szczawian sodu jest również wymieniony w podręczniku W. C. Krumbeina i F. J. Pettijohna (1938), a także polecany dla próbek wapnistych w wyżej podanym stężeniu przez Z. Wiłuna (1947), B. Rossińskiego (1952) i innych.

3. Stosowanie wodorotlenku sodu wg M. N. Szkabary i Z. W. Kostiukiewicza (1952) w próbkach wapnistych powoduje koagulację, w zależności więc od składu mineralnego próbki działa albo jako peptyzator, albo jako koagulator, gdyż w obecności $CaCO_3$ wytwarza koagulujące jony Ca^{++} (W. C. Krumbein, F. J. Pettijohn, 1938).

4. Węglany jako peptyzatory w obecności $CaCO_3$ zmniejszają jego rozpuszczalność (W. C. Krumbein, J. F. Pettijohn, 1938).

5. Wg A. Casagrandego szkło wodne nie wpływa na zmianę grubości ziarn, ale z doświadczeń wynika, że jednak działa ono jako koloid ochronny w gruntach o dużej zawartości elektrolitów.

Bywa stosowane jako stabilizator jedynie w gruntoznawstwie: Z. Wiłun (1947) podaje stężenie 0,02%, G. E. Bertram (1953) 0,1%.

Ważne jest również uwzględnienie ilości odczynników przy ważeniu poszczególnych frakcji, np. przy analizie metodą pipetową odejmuje się masę stabilizatora we wszystkich frakcjach pobranych pipetą, a resztę uwzględnia się w ogólnej ilości zawiesiny. Nie dotyczy to tylko amoniaku, który ulatnia się przy odparowaniu zawiesiny.

Dodatkowy problem w preparowaniu próbek stanowi gotowanie. W celu rozdrobnienia próbki jest ono zalecane w literaturze gleboznawczej i gruntoznawczej, natomiast jest często krytykowane w literaturze petrograficznej.

M. N. Szkabara i Z. W. Kostiukiewicz (1952) stwierdzają, że gotowanie nie polepsza wyników analizy mechanicznej, za to może spowodować koagulację i zmianę składu mineralnego substancji ilastej, zwłaszcza po dodaniu odczynników chemicznych.

Przypuszczając istnienie związku pomiędzy składem mineralnym skały ilastej a jej reagowaniem na działanie odczynników chemicznych, położyłam szczególny nacisk na analizy petrograficzne próbek, aby je scharakteryzować pod względem składu mineralnego i własności fizycznych. Podaję krótki opis makroskopowy każdej próbki, wyniki wstępnej analizy metodą barwnikową, wyniki analizy termicznej i rentgenowskiej.

Analizę barwnikową wykonywałam metodą N. E. Wiedieniejewej, M. F. Wikułowej (1954) przy użyciu 0,001% wodnego roztworu błękitu metylenu i roztworu błękitu metylenu z nasyconym roztworem KCl.

Analiza rentgenowska była przeprowadzona metodą proszkową Debye-Scherrera na aparacie VEM promieniowaniem Cu z filtrem Ni przy 45 kV i 12 mA lub 30 kV i 19 mA i przesłonie 0,5 mm. Dla wielu próbek wykonałam ponadto zdjęcia rentgenowskie w promieniowaniu chromowym.

Preparaty proszkowe wykonywano przez wytaczanie cienkich wałków z użyciem kolodium jako lepiszcza. Średnica preparatów walcowych wynosiła około 0,2 mm; stosowałam kamery średnicy 57,3 i 114,6 mm.

Otrzymane zespoły odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} na podstawie pomiarów i przeliczeń refleksów z rentgenogramów podano w tabelach przy opisie poszczególnych próbek.

W tabelach podano także zestawienie refleksów na rentgenogramach z oceną ich względnego natężenia oznaczonego wizualnie w skali 1÷10.

Znakiem (+) oznaczono w tabelach przynależność refleksów do głównych minerałów występujących w próbkach. Cyfra przy znaku (+) ozna-

cza intensywność względną refleksu w skali 1÷10, właściwą dla danego minerału, co pozwala na przybliżone określenie ilościowe minerałów.

Zdjęcia rentgenowskie opisywanych próbek znajdują się na tablicach (numer zdjęcia odpowiada numerowi próbki).

Wszystkie zdjęcia rentgenowskie wykonane zostały na błonie Agfa-Laue.

Interpretację rentgenogramów oparłam na testach zamieszczonych zarówno w zbiorach testów wzorcowych, np. W. Przybory (1957), pracy zbior. pod red. G. W. Brindleya (1955), R. E. Grima (1956), W. I. Michiejewa (1957), jak i na wielu opracowaniach oryginalnych, np. C. S. Rossa, P. F. Kerra (1931), G. Nagelschmidta (1938), G. Nagelschmidta, D. Hicksa (1943), W. F. Bradleya (1945), G. W. Brindleya, K. Robinson (1948), R. C. Mackenzie, G. F. Walkera, R. Harta (1949); R. C. Mackenzie, A. A. Milne (1953); M. J. Kuadże (1955); L. Chrobaka (1956), A. M. Byström (1956) i wielu innych.

Wszystkie krzywe termiczne zebrano w tabelach umieszczonych na końcu rozdziału „Analiza petrograficzna". Numer kolejny krzywej różnicowej na tabeli odpowiada numerowi próbki w kolejności opisu.

Interpretację krzywych termicznych różnicowych przeprowadziłam na podstawie krzywych DTA publikowanych przede wszystkim w pracach R. E. Grima, R. A. Rowlanda (1942); F. L. Cuthberta, R. A. Rowlanda (1947); P. F. Kerra, J. L. Kulpa (1948); R. E. Grima, W. F. Bradleya (1948); C. Becka (1950 *a*, *b*); J. L. Kulpa, P. Kenta, P. F. Kerra (1951); J. L. Kulpa, A. F. Tritesa (1951); R. C. Mackenzie, K. R. Farquharison (1953); R. E. Grima (1947; 1956); A. M. Byström (1956); R. C. Mackenzie (1957); M. Földvari-Vogla (1958) i innych.

W związku z licznymi dyskusjami i nieporozumieniami dotyczącymi terminologii minerałów grupy haloizytu (D. M. C. Mac Ewan 1957; L. T. Alexander, G. T. Faust, S. B. Hendricks, H. Insley, H. F. Mc. Murdie, 1943; G. T. Faust, 1955 i in.), w opisie analizowanych próbek oparłam się na danych T. Batesa, F. Hildebranda, A. Swineford (1950), określając formę „bezwodną", jako haloizyt, i „uwodnioną", jako endelit, co również jest przyjęte w literaturze polskiej (K. Smulikowski, 1955; E. Görlich, 1957).

Wobec dużej ilości przeprowadzonych analiz granulometrycznych, ze względu na jedynie porównawczy charakter wyników, przy analizie nie uwzględniono różnic w ciężarze właściwym próbek, przyjmując średni ciężar właściwy dla wszystkich próbek równy 2,65 G/cm^3, co umożliwiło jednoczesne wykonywanie kilku analiz różnych próbek skał. Odstępy czasu pobrań zawiesiny pipetą były natomiast zróżnicowane w zależności od temperatury zawiesiny przy stałej głębokości zanurzenia pipety 10 cm i jej objętości wynoszącej 10 cm^3.

Każdą z analizowanych próbek poddawano wielokrotnej analizie mechanicznej w stałych warunkach (przy użyciu kilku najbardziej typowych stabilizatorów: NH_4OH, NaOH, Na_2CO_3, szczawianu sodu i szkła wodnego), przy czym każdy z tych odczynników stosowano dwukrotnie: raz przy preparowaniu próbki na zimno i drugi raz — z gotowaniem w ciągu 1 godziny.

Ze względu na opisane we wstępie zjawisko koagulującego (zamiast peptyzującego) działania niektórych odczynników wskutek obecności

Tabela 1

Zestawienie próbek użytych do analiz

Lp.	Próbka	Amoniak		Szczawian sodu		Soda		Ług sodowy		Szkło wodne		Przyczyna niepełnej liczby analiz
		niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	
1	Kaolin, Żarów	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
2	Kaolin, Maleszów	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	Mała ilość fr. ilast.
3	Glinka, Baranów	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
4	Kaolin, Babina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5	Glinka, Parszów	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
6	Glinka, Targoszyce	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
7	Mułek, Ćmielów	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
8	Endelit, Ubna	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
9	Haloizyt, Ubna	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Mała ilość próbki
10	Hydrargilit, Psary	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
11	Il, Włoszczowice	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	Mała ilość próbki
12	Il, Konin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
13	Il, Pątnów	+	+	+	+	—	—	+	+	+	+	Mała ilość próbki
14	Il, Lesko 1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
15	Il, Lesko 2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
16	Il plioc., Z. 1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
17	Il plioc., Z. 4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
18	Il plioc., Z. 8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
19	Il, Szydłów	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
20	Il, Kosocice (130 m)	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
21	Il, Kosocice (273 m)	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
22	Il, Krzyszkowice	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
23	Bentonit, Chmielnik	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
24	Bentonit, Andrzejówka	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$
25	Mułek wap., Suchowola	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	Obecność $CaCO_3$

Znakiem + oznaczono wykonane analizy.

$CaCO_3$ w próbce, dla próbek wapnistych nie wykonano analiz przy użyciu NH_4OH i NaOH.

Dla niektórych próbek, jak np. iłu z Włoszczowic, wykonano mniej analiz, ze względu na ograniczoną ilość próbki (tab. 1).

Stabilizatory były stosowane w ogólnie przyjętych stężeniach, wynoszących:

NH_4OH — 0,15% (Z. Wiłun, 1949; B. Rossiński, 1952),
NaOH w kroplach do odczynu alkalicznego (A. Musierowicz, 1949),
Na_2CO_3 — 0,05% (M. N. Szkabara, J. W. Kostiukiewicz, 1952),
$(COONa)_2$ — 0,005 n (Z. Wiłun, 1947; B. Rossiński, 1952; A. Vendl i inni, 1935; W. G. Krumbein i J. F. Pettijohn, 1938),
Na_2SiO_3 — 0,02% (Z. Wiłun, 1947).

W celu uzyskania możliwie jednakowych warunków w całej serii analiz każdej próbki, do analizy używano jednakowych porcji skały, co zapobiegało większym różnicom gęstości zawiesiny. Ciężar naważek, w zależności od ich składu mechanicznego, określonego makroskopowo przez wstępne przemywanie przez sito o prześwicie 0,06 mm, wynosił 17,0 lub 20,0 g, wyjątkowo 40,0 g (bardzo piaszczysty kaolin z Maleszowa) i był stały dla próbek każdej skały. Dokładny ciężar użytej próbki obliczono po zakończeniu analizy przez odparowanie zawiesiny i zważenie pozostałości w cylindrze i frakcji pobranych pipetą, po uprzednim wysuszeniu do stałej wagi w temperaturze 105°C. Proponowane przez niektórych autorów suszenie próbek do stałej wagi przed analizą w celu uniknięcia kłopotliwego odparowywania dużych ilości wody jest niewłaściwe, ze względu na możliwość nieodwracalnej koagulacji frakcji ilastej pod wpływem podwyższonej temperatury i wysuszenia.

Wielkość próbki używanej do analizy jest różnie podawana przez różnych autorów. Stosowaną w niniejszej pracy ilość próbki 17,0÷20,0 g wysuszonej w temperaturze pokojowej łącznie z domieszkami piaszczystymi obrano, opierając się na przepisach laboratoryjnych Z. Wiluna (1947) stosowanych w praktyce laboratoriów gruntoznawczych oraz ze względu na opisaną w literaturze optymalną gęstość zawiesiny, jaką jest stężenie około 1% substancji ilastej. W opisanych analizach chodziło głównie o porównanie wartości otrzymywanych dla procentowej zawartości frakcji najdrobniejszej, a więc o średnicy ziarn $< 0{,}002$ mm. Przy stosowanej wielkości porcji skały 17,0÷20,0 g wysuszonej w powietrzu po przemyciu przez sito o prześwicie 0,06 mm, otrzymywano zwykle ilość próbki suchej (w 105°C) około 9÷16 g dla różnych próbek. Zakładając, że frakcja średnicy ziarn $< 0{,}002$ mm stanowi 40% próbki otrzymujemy w momencie pobrania tej frakcji pipetą gęstość zawiesiny równą $\frac{16 \cdot 40}{100 \cdot 500} = 6{,}4$ g, a więc 6,4 g/500 cm^3, co niewiele przekracza podaną optymalną wartość w przypadku najwyższej zawartości próbki użytej do analizy. W przypadku najniższej z podanych przeciętnych zawartości, tj. przy 9 g, otrzymuje się gęstość zawiesiny przy pobieraniu najdrobniejszej frakcji równą $\frac{9 \cdot 40}{100 \cdot 500} =$ około 4 g/500 cm^3, a więc tylko nieco poniżej wartości gęstości optymalnej.

Przed wykonaniem analizy pipetowej wydzielono (metodą przemycia) ziarna średnicy $< 0{,}06$ mm, opierając się na znanych w literaturze twierdzeniach (np. wg W. C. Krumbeina i J. F. Pettijohna, 1938), że ziarna średnicy $> 0{,}05$ mm nie podlegają już prawu Stokesa i ich obecność w czasie sedymentacji może wprowadzić zakłócenia w osiadaniu cząstek drobniejszych.

Otrzymane wyniki procentowych zawartości frakcji poniżej 0,06 mm przeliczone zostały przy przyjęciu zawartości cząstek średnicy $< 0{,}06$ mm za 100%. W ten sposób przeliczono również wykonane wcześniej i opublikowane wyniki analiz pipetowych niektórych obecnie także użytych próbek, np. iłów z Krzyszkowic i Kosocic (A. Langier-Kuźniarowa, 1958), iłów pstrych z podłoża Warszawy (A. Langier-Kuźniarowa, 1957*a*) oraz pstrych iłów eoceńskich z Międzybrodzia (A. Langier-Kuźniarowa, 1957*b*).

Przy obliczaniu wyników uwzględniono ciężar dodanego odczynnika, a więc:

szczawianu sodu — 0,0034 g dla każdej frakcji pobranej pipetą i 0,1530 g dla pozostałości w cylindrze,
sody — 0,0050 g dla każdej frakcji pobranej pipetą i 0,225 g dla pozostałości w cylindrze,
szkła wodnego — 0,0035 g dla każdej frakcji pobranej pipetą i 0,1575 g dla pozostałości w cylindrze.

Poprawka ta nie dotyczyła analiz wykonanych przy użyciu amoniaku, który ulatniał się w czasie suszenia osadu, ani wodorotlenku sodu, który dodawano w ilościach zmiennych i niewielkich (kilka kropli) do wystąpienia reakcji alkalicznej.

Omówiono wyniki badań wpływu jakościowego stabilizatorów chemicznych na substancję ilastą. Rozpatrywano wyłącznie próbki monomineralne lub zbliżone do monomineralnych:

kaolin, Żarów — illit, Włoszczowice
endelit, Ubna — bentonit, Chmielnik
haloizyt, Ubna — hydrargilit, Psary

Do badań użyto próbek, poddanych uprzednio analizie pipetowej z zastosowaniem stabilizatorów, z preparowaniem na zimno i gotowaniem. Próbki te przemywano na sączku do zaniku reakcji sprawdzającej działanie określonego stabilizatora (np. do zaniku reakcji alkalicznej po użyciu NH_4OH lub NaOH jako stabilizatora).

Następnie po osuszeniu poddano próbki analizie rentgenograficznej i termicznej.

BADANIA LABORATORYJNE I ICH WYNIKI

Całość wykonanych prac laboratoryjnych mogę podzielić na 3 części:
A) analizę petrograficzną,
B) analizę granulometryczną metodą pipetową,
C) analizę mineralogiczną wybranych próbek poddanych uprzednio preparowaniu chemicznemu.

A. ANALIZA PETROGRAFICZNA

1. Kaolin z kopalni Andrzej, Żarów koło Świdnicy, pochodzi ze złoża pierwotnego na granicie (M. Kamieński, 1946). Stanowi skałę białą, sypką, w której makroskopowo wyróżnić można pelit kaolinitowy i duże ostrokrawędziste ziarna kwarcu. Zawartość frakcji powyżej 0,06 mm jest bardzo duża: z naważki 20 g użytej do analizy mechanicznej (próbka ważona w stanie powietrznosuchym) po przemyciu przez sito o prześwicie 0,06 mm otrzymano około 9 g substancji suchej (ciężar po wysuszeniu w 105°C). We frakcji $> 0{,}06$ mm znajdowała się również pewna ilość dużych blaszek hydromik. Próbka z HCl nie reaguje.

Preparat mikroskopowy wykonano z próbki wyszlamowanej. Pod mikroskopem stwierdzono obecność ilastej substancji kaolinitowej, pyłu kwarcowego oraz minimalnych ilości wodorotlenków żelaza, hydromik i biotytu (jedna mała blaszka). Wstępne oznaczenie metodą barwnikową wskazuje na zawartość w próbce kaolinitu bez domieszek innych minerałów ilastych.

Skład mineralny kaolinu szlamowanego (w procentach) jest następujący (wg Z. Tokarskiego, 1951):

substancja ilasta	93,8—97,8
kwarc	1,1— 5,0
skaleń	1,1— 1,2

Kaolin ten jest wysokoogniotrwałym surowcem ceramicznym (171 sP dla skały surowej i 177÷179 sP dla skały szlamowanej).

Analiza termiczna dała krzywą różnicową (DTA) typową dla kaolinitu (fig. 1, nr 1).

Tabela 2

Interpretacja rentgenogramu próbki szlamowanej kaolinu z Żarowa (promieniowanie CuK_α d_{hkl} w kX)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc
1	7,20	10	+10	—	15	1,83	2	+ 2	+ 8
2	4,47	5	+ 4	—	16	1,67	7 rozm.	+ 7	+ 3
3	4,26	4 rozm.	+ 3	+ 7	17	1,64	2	+ 2	—
4	3,86	1	+ 1	—	18	1,58	2	+ 2	—
5	3,58	9	+10	—	19	1,54	3	+ 3	+ 6
6	3,34	4	+ 3	+10	20	1,50	8	+ 8	—
7	3,11	1	+ 1	—	21	1,45	1	+ 2	+ 1
8	2,76	1	+ 2	—	22	1,38	1	+ 1	+ 7
9	2,58	6 rozm.	+ 5	—	23	1,36	1	+ 2	—
10	2,48	6 rozm.	+ 5	+ 3	24	1,33	2	+ 6	—
11	2,37	8 rozm.	+ 7	—	25	1,29	2	+ 3	+ 2
12	2,33	6 rozm.	+ 8	—	26	1,24	4	+ 6	—
13	2,13	2	+ 2	+ 3	27	1,20	1	+ 2	+ 2
14	1,94	2	+ 2	+ 2					

2. Kaolin z Maleszowa Górnego koło Strzelina jest białoszary, sypki, z widocznymi makroskopowo ziarnami kwarcu różnej wielkości. W wodzie rozpada się natychmiast na pył kaolinitowy i większe ostrokrawędziste ziarna kwarcu; nie jest plastyczny i nie pęcznieje. Z HCl nie reaguje.

Wstępne oznaczenie barwnikowe przy użyciu błękitu metylenu pozwoliło na określenie substancji ilastej jako kaolinitowej. Wynik ten potwierdziła również DTA, która ma przebieg charakterystyczny dla kaolinitu (fig. 1, nr 2).

3. Glinka kaolinowa z Baranowa. Próbka z Muzeum Instytutu Geologicznego. Skała opisana przez S. Bobrowskiego (1934). Jest krucha, barwy białokremowej lub różowej, bez połysku, mająca matowo-ziemistą powierzchnię grudek. Rozmaka szybko, nieco pęczniejąc, Nie wykazuje plastyczności, z HCl nie reaguje.

Reakcje barwne dowodzą obecności kaolinitu jako podstawowego minerału ilastego.

DTA daje również krzywą charakterystyczną dla kaolinitu (fig. 1, nr 3).

4. Kaolin z kopalni Babina koło Żar i Żagania na Dolnym Śląsku jest wieku mioceńskiego i pochodzi ze stropu złoża węgla brunatnego. Skała biała z odcieniem szarawym, zwięzła i miękka, o jednolitym wyglądzie makroskopowym.

Rozmaka stosunkowo powoli, pęczniejąc przy tym i rozpadając się na równoległe płatki. Zawiesina po nasyceniu wodą tworzy plastyczną pastę. Po przemyciu przez sito koaguluje natychmiast z wodą destylowaną, dając grubokłaczkowaty osad szybko opadający w zawiesinie. Koagulacja ta cofa się po dodaniu stabilizatorów i wymieszaniu zawiesiny. Z HCl nie reaguje.

Tabela 3

Interpretacja rentgenogramu próbki szlamowanej kaolinu z Maleszowa (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc
1	7,20	10	+10	—	14	1,99	6	+ 4	+ 2
2	4,47	4	+ 4	—	15	1,93	1	+ 1	—
3	4,26	6	+ 3	+ 7	16	1,83	4	+ 2	+ 8
4	3,77	3	+ 2	—	17	1,67	6	+ 8	+ 3
5	3,58	8	+10	—	18	1,62	4	+ 6	—
6	3,32	10	+ 4	+10	19	1,54	3	+ 5	+ 6
7	2,82	2	+ 2	—	20	1,49	8	+ 9	—
8	2,74	2	+ 2	—	21	1,45	3	+ 4	+ 1
9	2,57	9	+ 8	—	22	1,38	1	+ 1	+ 7
10	2,48	7	+ 9	+ 3	23	1,34	1	+ 3	—
11	2,34	9	+10	—	24	1,31	3	+ 4	—
12	2,30	7	+ 9	+ 3	25	1,28	3	+ 3	+ 2
13	2,13	2	+ 2	+ 3	26	1,25	3	+ 3	+ 2

Tabela 4

Interpretacja rentgenogramu próbki glinki z Baranowa (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc
1	7,23	8	+10	—	13	1,67	6	+ 8	+ 3
2	4,47	4	+ 4	—	14	1,54	7	+ 5	+ 6
3	4,26	7	+ 6	+ 7	15	1,50	6	+ 9	—
4	3,58	6	+10	—	16	1,45	1	+ 4	+ 1
5	3,35	10	+ 4	+10	17	1,38	8	+ 1	+ 7
6	2,58	7	+ 8	—	18	1,30	1	+ 4	—
7	2,48	7	+ 9	+ 3	19	1,26	1	+ 1	+ 2
8	2,35	5	+10	—	20	1,22	1	+ 3	+ 1
9	2,29	5	+ 5	+ 3	21	1,19	1	+ 2	+ 2
10	2,14	6	+ 2	+ 3	22	1,18	1	+ 2	+ 2
11	1,99	6	+ 7	+ 2	23	1,16	1	+ 1	—
12	1,83	6	+ 4	+ 8	24	1,09	2	+ 1	—

Pod mikroskopem widoczna jest prawie izotropowa substancja ilasta, prawdopodobnie kaolinitowa, liczne blaszki o wysokiej dwójłomności odpowiadającej hydromikom oraz pojedyncze ziarna kwarcu.

We wstępnej analizie barwnikowej otrzymano za pomocą błękitu metylenu kolor intensywnie fioletowy. Barwa ta po dodaniu KCl zmieniała się wyraźnie na fioletowoniebieską, co wskazuje na występowanie w badanej próbce, oprócz kaolinitu, innych minerałów ilastych, prawdopodobnie hydromik, i tłumaczy zjawiska powolnego rozmakania oraz znacznego pęcznienia i plastyczności, tj. cech nietypowych dla kaolinitu. Przypuszczenie to potwierdza również analiza spektralna, wykazująca w badanym kaolinie wyraźną zawartość K, Ca, Mg, Fe.

DTA daje krzywą różnicową bardzo skomplikowaną. Jej zasadniczy charakter odpowiada krzywej kaolinitu, jednak występuje tu cały szereg dodatkowych efektów endo- i egzotermicznych. Reakcja endotermiczna w temperaturze około 100°C wskazuje na obecność minerałów uwodnionych z grupy hydromik lub montmorylonitu. Na obecność hydromik zdaje się również wskazywać efekt endotermiczny w temperaturze około 900°C, możliwe są również inne domieszki, np. montmorylonitu, trudne do zidentyfikowania na podstawie analizy termicznej (fig. 1, nr 4).

Tabela 5

Interpretacja rentgenogramu próbki kaolinu z Babiny (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Hydromiki	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Hydromiki	Kwarc
1	10,02	5	—	+ 8	—	12	2,14	5	+ 2	+ 5	+ 3
2	7,25	9	+10	—	—	13	1,99	5	+ 4	+ 5	+ 2
3	4,47	7	+ 6	+10	—	14	1,83	6	+ 2	—	+ 8
4	4,26	9	+ 3	+ 2	+ 7	15	1,67	6	+ 7	+ 5	+ 3
5	3,58	3	+10	—	—	16	1,54	6	+ 3	—	+ 6
6	3,35	10	+ 1	+10	+10	17	1,50	6	+ 8	+ 8	—
7	2,76	1	+ 2	—	—	18	1,38	7	+ 2	—	+ 7
8	2,56	7	+ 5	+10	—	19	1,29	3	+ 3	+ 5	+ 2
9	2,49	5	+ 5	+ 4	+ 3	20	1,20	2	+ 2	—	+ 2
10	2,37	4	+ 2	+ 5	—	21	1,18	2	+ 2	—	+ 2
11	2,31	4	+ 8	—	+ 3						

Z opisanej próbki wykonano również zdjęcia rentgenowskie przy użyciu promieniowania chromowego. Na zdjęciach tych również są widoczne refleksy około 7 kX i około 10 kX, nie stwierdzono natomiast obecności refleksów odpowiadających mniejszym kątom ugięcia promieni rentgenowskich.

5. Glinka ogniotrwała z Parszowa (kopalnia Złotoglin) jest skałą barwy szaroróżowej z odcieniem fioletowym, matową, w stanie powietrznosuchym — zwięzłą i twardą. Próbka pochodzi ze zbiorów Muzeum IG. Skała rozmaka szybko, nie wykazując prawie żadnej plastyczności ani pęcznienia. Z HCl nie reaguje.

Skład chemiczny i własności fizyczne znanych ogniotrwałych glinek z Parszowa, między innymi opisywanej odmiany, były wielokrotnie omawiane w literaturze (J. Bielecki, J. Czechowicz, M. Kowalski, 1909; S. Bobrowski, 1934; M. Kamieński, H. Hans, 1937).

Analiza barwnikowa wykazała obecność kaolinitu jako minerału głównego. Mikroskopowo widoczna jest jedynie mikrokrystaliczna substancja prawie izotropowa, domieszki silnie dwójłomnych hydromik i znaczne ilości wodorotlenków żelaza.

DTA wskazuje również na obecność kaolinitu jako minerału głównego. Oprócz niego występują w badanej skale hydromiki oraz uwodnione tlenki żelaza, prawdopodobnie z grupy hydrohematytu (fig. 1, nr 5).

Tabela 6

Interpretacja rentgenogramu próbki gliny z Parszowa (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Hydromiki	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Hydromiki
1	9,92	6 rozm.	—	—	+ 8	14	1,98	6 rozm.	+ 5	+ 2	+ 6
2	7,12	9	+10	—	—	15	1,94	1	+ 3	—	—
3	4,90	4	+ 1	—	+ 4	16	1,82	7	+ 4	+ 8	—
4	4,47	9	+ 5	—	+ 8	17	1,64	7 rozm.	+ 8	—	+ 4
5	4,26	6	+ 6	+ 7	—	18	1,54	6	+ 5	+ 6	—
6	3,52	5	+10	—	—	19	1,48	7	+10	—	+ 8
7	3,34	10	+ 3	+10	+ 6	20	1,46	2	+ 3	—	—
8	2,85	1	+ 2	—	+ 2	21	1,38	7	+ 2	+ 7	+ 4
9	2,57	9	+ 7	—	+ 8	22	1,29	4 rozm.	+ 7	+ 2	+ 6
10	2,45	6 rozm.	+ 6	+ 3	+ 4	23	1,23	3	+ 4	+ 1	—
11	2,36	7	+ 8	—	+ 6	24	1,20	3	+ 4	+ 2	—
12	2,26	3 rozm.	+ 5	+ 3	+ 6	25	1,18	3	+ 4	+ 2	—
13	2,12	5	+ 1	+ 3	+ 4						

Tabela 7

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Targoszyc (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Hydromiki	Hematyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kaolinit	Kwarc	Hydromiki	Hematyt
1	9,92	3	—	—	+ 8	—	15	1,98	5 rozm.	+ 5	+ 2	+ 6	—
2	7,35	10	+10	—	—	—	16	1,85	1	—	—	+ 2	—
3	4,47	6 rozm.	+ 5	—	+ 8	—	17	1,83	5	+ 5	+ 8	—	+10
4	4,26	9	+ 6	+ 7	—	—	18	1,67	7	+ 7	+ 3	+ 4	+10
5	3,58	7	+10	—	—	—	19	1,54	5	+ 5	+ 6	—	—
6	3,34	10	+ 3	+10	+ 6	—	20	1,50	8	+10	—	+ 8	+ 9
7	2,98	1	—	—	+ 4	—	21	1,41	2	—	+ 1	+ 2	—
8	2,70	1	—	—	—	+10	22	1,38	5	+ 2	+ 7	+ 4	—
9	2,58	7 rozm.	+ 7	—	+ 8	—	23	1,30	3	+ 6	—	+ 6	—
10	2,48	7 rozm.	+ 6	+ 3	+ 4	+10	24	1,26	2	+ 1	+ 2	—	—
11	2,37	7 rozm.	+ 8	—	+ 6	—	25	1,23	2	+ 3	+ 1	+ 4	—
12	2,31	7 rozm.	+ 5	—	—	—	26	1,20	2	+ 2	+ 2	—	—
13	2,16	2	+ 2	—	+ 4	—	27	1,19	2	+ 2	+ 2	—	—
14	2,14	2	+ 1	+ 3	+ 4	—							

Refleksy występujące na rentgenogramie próbki przypisano obecności kaolinitu, kwarcu i hydromik, jak to uwidoczniono w tab. 6.

6. Glinka ogniotrwała z Targoszyc (koło Katowic). Próbka pochodzi z Muzeum IG z kolekcji skał okolicy Mierzęcic prof. dr S. Doktorowicz-

Hrebnickiego. Jest to skała zwięzła, barwy różowowiśniowej, ziemisto-matowa, w stanie suchym twarda i zbita.

Rozmaka powoli, pęczniejąc i tworząc plastyczną pastę. W zawiesinie oddziela się frakcja wiśniowa i opada na dno, podczas gdy reszta skały unoszona w zawiesinie ma barwę kremową.

Z HCl nie reaguje.

Mikroskopowo widoczna jest prawie izotropowa substancja kaolinitowa z domieszką hydromik, czerwonych tlenków lub wodorotlenków żelaza i drobnych ilości kwarcu.

DTA wskazuje na obecność kaolinitu jako minerału podstawowego. Pierwszy efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze 100°C pochodzi od domieszki hydromik i być może uwodnionych tlenków żelaza.

Efekt endotermiczny około 260°C pochodzi prawdopodobnie od obecności hydrohematytu. Efekt endotermiczny w temperaturze koło 900°C jest charakterystyczny dla hydromik (fig. 1, nr 6).

7. Mułek wapnisto-limonitowy z Ćmielowa z domieszką wodorotlenków żelaza. Pochodzi ze zbiorów Muzeum IG. Jest to skała sypka, barwy jasnobrązowej, zawierająca liczne makroskopowo widoczne okruchy różnych minerałów detrytycznych. W wodzie rozmaka natychmiast; nie wykazuje plastyczności ani pęcznienia. Z HCl reaguje bardzo silnie.

Tabela 8

Interpretacja rentgenogramu próbki mułku z Ćmielowa (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Kaolinit	Skalenie	Kalcyt	Getyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Kaolinit	Skalenie	Kalcyt	Getyt
1	7,20	4	—	+10	—	—	—	17	1,67	5	+ 3	+ 8	—	+ 1	—
2	4,26	7	+ 7	+ 6	—	—	+10	18	1,60	2	—	—	—	+ 6	—
3	3,84	1	—	+ 4	—	+ 2	—	19	1,54	7	+ 6	+ 5	—	+ 6	—
4	3,34	10	+10	+ 4	—	+ 4	+ 3	20	1,45	2	+ 1	+ 4	—	+ 5	—
5	3,19	2	—	—	+10	—	—	21	1,38	8	+ 7	—	—	—	—
6	3,03	5	—	—	—	+10	—	22	1,29	3	+ 2	+ 6	—	+ 3	—
7	2,91	2	—	—	+ 5	—	—	23	1,26	3	+ 2	—	—	—	—
8	2,57	2	—	+ 8	—	—	+ 2	24	1,23	2	+ 1	—	—	+ 3	—
9	2,48	4	+ 3	+ 9	—	+ 5	+ 8	25	1,20	4	+ 2	—	—	—	—
10	2,28	4	+ 3	+ 9	—	+ 6	—	26	1,18	4	+ 2	—	—	+ 4	—
11	2,24	2	+ 1	—	—	—	—	27	1,15	2	+ 2	—	—	+ 6	—
12	2,13	4	+ 3	+ 2	—	+ 7	—	28	1,08	2	+ 2	—	—	—	—
13	1,99	4	+ 2	+ 7	—	—	—	29	1,05	2	+ 1	—	—	+10	—
14	1,92	2	—	+ 3	—	+ 8	—	30	1,03	2	—	—	—	+ 2	—
15	1,87	2	—	—	—	+ 9	—	31	1,02	2	+ 1	—	—	—	—
16	1,82	7	+ 8	+ 4	—	—	—								

Barwi się błękitem metylenu na intensywny kolor niebieskofioletowy, a po dodaniu KCl barwa przybiera odcień szarawy.

DTA wskazuje na obecność w analizowanej próbce wodorotlenków żelaza (efekt endotermiczny przy temperaturze około 400°C), kalcytu (ostry efekt endotermiczny

powyżej 800°C) oraz substancji ilastej, dającej efekt endotermiczny maskujący efekt kwarcu (przy temperaturze 560°C) i efekt egzotermiczny powyżej 900°C (prawdopodobnie kaolinitu, ewentualnie z domieszką hydromik), (fig. 1, nr 7).

8. Endelit z Ubny pochodzi z okolic Mierzęcic (z kolekcji prof. dr S. Doktorowicz-Hrebnickiego z Muzeum IG). Glinki te były opisywane przez S. Doktorowicz-Hrebnickiego (1934) i J. Kuhla (1933 *a* i *b*).

Na podstawie analiz określono próbkę jako endelitową. Analiza rentgenograficzna wykazała, poza endelitem, jedynie nieco kwarcu, któremu przypisano odpowiednie refleksy na załączonej tabeli.

Jest to skała sypka, barwy szarokremowej, nierównomiernie uziarniona, zawierająca liczne odłupki o woskowym połysku i muszlowym przełamie. W wodzie rozmaka natychmiast. Nie wykazuje plastyczności ani pęcznienia. Z HCl nie reaguje. Błękitem metylenu barwi się na kolor niebieski i nie zmienia zabarwienia po dodaniu KCl.

W termicznej analizie różnicowej otrzymano krzywą charakterystyczną dla endelitu, tj. odznaczającą się dwoma zasadniczymi efektami endotermicznymi z maksimami w temp. 90° i około 520°C i jednym efektem egzotermicznym w temp. około 970°C. Pierwszy efekt niskotemperaturowy pozwala na odróżnienie endelitu od kaolinitu i haloizytu i jest spowodowany utratą wody międzysieciowej (fig. 1, nr 8).

Tabela 9

Interpretacja rentgenogramu próbki endelitu z Ubny (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	*I*	Endelit	Kwarc
1	10,02	8 rozm.	+ 8	—
2	4,26	10	+10	+ 7
3	3,32	6	—	+10
4	2,57	7 rozm.	+ 7	—
5	2,29	1	—	+ 3
6	1,98	1	—	+ 2
7	1,81	1	+ 2	+ 8
8	1,67	5	+ 4	+ 3
9	1,54	2	—	+ 6
10	1,47	9	+10	—
11	1,38	2	—	+ 7
12	1,28	5	+ 5	+ 2
13	1,23	5	+ 7	+ 1

Rentgenogram endelitu jest również bardzo charakterystyczny. Wykazuje on obecność szeregu pasm dyfuzyjnych przy zredukowanej ilości refleksów w porównaniu np. z kaolinitem (tab. 9).

9. Haloizyt (metahaloizyt) z Ubny pochodzi także ze zbiorów prof. dr S. Doktorowicz-Hrebnickiego. Jest to skała śnieżnobiała, zwięzła, krucha, złożona częściowo z pelitu, a częściowo z większych (rzędu 1—5 mm), ostrokrawędzistych okruchów o połysku woskowym.

W wodzie rozmaka powoli i nie wykazuje żadnej plastyczności.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy, nie zmieniający się po dodaniu KCl. Z HCl nie reaguje.

Krzywa termiczna różnicowa ma przebieg typowy dla haloizytu i kaolinitu, a odznacza się dwoma charakterystycznymi efektami: endotermicznym w temp. około 540°C i egzotermicznym w temp. około 960°C. Dodatkowy mały efekt endotermiczny w temp. około 100°C pochodzi prawdopodobnie od zaadsorbowanej wody lub małej domieszki endelitu (fig. 1, nr 9).

Rentgenogram wykazuje obecność pasm dyfuzyjnych, charakterystycznych dla haloizytu (tab. 10).

10. Il hydrargilitowy z Psar pochodzi z kolekcji skał ilastych i boksytowych prof. dr S. Doktorowicz-Hrebnickiego z okolic Mierzęcic.

Analizowana skała jest zwięzła, bardzo krucha, łatwo przechodzi w stan sypki, barwy śnieżnobiałej, matowa, o ziemistym przełamie. W wodzie rozmaka szybko, a w stanie nasycenia wodą wykazuje pewną plastyczność. Z HCl nie reaguje.

Błękitem metylenu barwi się na kolor niebieskofioletowy, a pod działaniem KCl barwa zmienia się na błękitną.

DTA wykazała obecność hydrargilitu (ostro zarysowana reakcja endotermiczna przy temp. około 320°C) i haloizytu (efekty: endotermiczny przy temp. ok. 550°C i egzotermiczny przy temp. około 970°C). Mały efekt endotermiczny w temp. około 50°C może wskazywać na obecność niewielkiej domieszki endelitu (pozostałe efekty ma zgodne z haloizytem) lub na pewną zawartość wody zaadsorbowanej (fig. 1, nr 10).

O obecności domieszki haloizytu w analizowanej próbce świadczą liczne rozmyte pasma, stanowiące tło dla ostrych i i wyraźnych prążków hydrargilitu.

Tabela 10

Interpretacja rentgenogramu próbki haloizytu z Ubny (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Haloizyt
1	7,20	9 rozm.	+ 8
2	4,47	10	+10
3	3,58	8 rozm.	+ 8
4	2,58	7 rozm.	+ 7
5	2,37	7 rozm.	+ 8
6	2,01	2	+ 4
7	1,67	6	+ 8
8	1,48	7	+ 8
9	1,28	5	+ 6
10	1,24	5	+ 6

11. Ił hydromikowy z Włoszczowic (ark. Pińczów) jest trzeciorzędowy i pochodzi z warstw baranowskich. Jest to skała barwy szarobrunatnej,

Tabela 11

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu hydrargilitowego z Psar (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydrargilit	Haloizyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydrargilit	Haloizyt
1	7,23	4	—	+ 8	19	1,66	3	+ 1	+ 5
2	4,86	10	+10	—	20	1,59	3	+ 2	—
3	4,36	10	+ 8	+10	21	1,49	4	—	+ 8
4	3,58	3	—	+ 8	22	1,46	4	+ 4	—
5	3,32	4	+ 2	—	23	1,45	4	+ 2	—
6	3,14	3	+ 2	—	24	1,41	3	+ 3	—
7	2,99	4	+ 3	—	25	1,36	3	+ 3	—
8	2,57	3	—	+ 7	26	1,32	2	+ 2	—
9	2,49	6	+ 5	+ 2	27	1,29	2	+ 1	—
10	2,40	6	+ 5	+ 2	28	1,24	2	+ 2	—
11	2,26	2	+ 2	—	29	1,22	4	+ 4	—
12	2,18	3	+ 3	—	30	1,20	2	+ 2	—
13	2,06	4	+ 4	—	31	1,19	2	+ 2	—
14	2,00	3	+ 3	—	32	1,15	2	+ 2	—
15	1,92	3	+ 3	—	33	1,13	1	+ 2	—
16	1,80	4	+ 4	+ 1	34	1,09	1	+ 1	—
17	1,75	4	+ 4	—	35	1,03	1	+ 1	—
18	1,70	3	+ 4	—					

Tabela 12

Interpretacja rentgenogramu próbki szlamowanego iłu z Włoszczowic (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki
1	10,02	8	+ 8	11	1,97	3	+ 5
2	4,47	10	+10	12	1,92	3	+ 2
3	4,26	4	+ 2	13	1,67	4	+ 3
4	4,11	2	+ 2	14	1,64	5	+ 5
5	3,50	2	+ 2	15	1,50	8	+ 8
6	3,32	10	+10	16	1,43	2	+ 2
7	2,82	2	+ 5	17	1,37	4	+ 3
8	2,54	10	+10	18	1,34	4	+ 4
9	2,49	4	+ 4	19	1,25	2	+ 5
10	2,13	3	+ 5				

plamista, matowa, o ziemistym przełamie, lekka, porowata. Rozmaka powoli, wykazując pęcznienie i znaczną plastyczność. Z HCl nie reaguje.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy, zmieniający się po dodaniu KCl na niebieski.

Przebieg krzywej termicznej różnicowej, wykazujący trzy zasadnicze efekty endotermiczne (100°, 550°, 860°C) i jeden efekt egzotermiczny (w temp. około 900°C) zdaje się być typowy dla hydromik (fig. 1, nr 11).

Różnice w intensywności poszczególnych refleksów hydromik w porównaniu z intensywnością refleksów illitu, przytoczonego jako jeden z wzorców z piśmien-

Tabela 13

Interpretacja rentgenogramów iłu z Konina (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Kwarc
1	10,02	8	+10	—	15	1,99	6	+ 5	+ 2
2	6,70*	4 rozm.	—	—	16	1,82	8	—	+ 8
3	4,97	2	+ 2	—	17	1,67	5	+ 5	+ 3
4	4,47	5	+ 9	—	18	1,54	6	—	+ 6
5	4,26	7	+ 2	+ 7	19	1,50	4	+ 6	—
6	3,34	10	+ 9	+10	20	1.45	2	—	+ 1
7	3,22	1	+ 1	—	21	1,41	1	—	+ 1
8	2,99	2	+ 2	—	22	1,38	7	—	+ 7
9	2,57	5	+ 6	—	23	1,29	4	+ 5	+ 2
10	2,47	5	+ 4	+ 3	24	1,26	4	+ 3	+ 2
11	2,38	1	+ 4	—	25	1,23	2	—	+ 1
12	2,30	5	—	+ 3	26	1,20	2	—	+ 2
13	2,24	3	+ 4	+ 1	27	1,18	2	—	+ 2
14	2,14	5	+ 2	+ 3	28	1,15	2	—	+ 2

* Obserwowany refleks 6.70 kX pochodzi od widocznych w szlifie mikroskopowym ziarn zielonego chlorytu. Możliwa jest również mała domieszka minerałów grupy kaolinitu (kaolinit, haloizyt).

nictwa, należy przypisać różnicom w składzie chemicznym i — być może — w strukturze analizowanej próbki (tab. 12).

12. Ił plioceński z Konina jest skałą jasnoszarą z widocznymi blaszkami miki, szorstką w dotyku, zwięzłą, kruchą, o ziemistym przełamie.

Rozmaka powoli, pęcznieje i wykazuje wyraźną plastyczność. Z HCl nie reaguje.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowoniebieski, po dodaniu KCl barwa staje się bardziej niebieska.

Przebieg krzywej termicznej jest charakterystyczny dla hydromik (fig. 1, nr 12).

13. Ił plioceński z Pątnowa (rejon Konina) jest skałą jasnoszarą, zwięzłą, twardą, z widocznymi śladami poślizgów tektonicznych. Przełam ziemisty. Rozmaka powoli, wykazuje pęcznienie i znaczną plastyczność. Z HCl nie reaguje.

Barwi się błękitem metylenu i błękitem metylenu z KCl na kolor fioletowoniebieski.

Przebieg krzywej DTA jest charakterystyczny dla minerałów grupy hydromik (fig. 1, nr 13).

Mikroskopowo widoczne jest tło hydromikowe o dość wysokiej dwójłomności oraz pojedyncze ziarna kwarcu i liczne oolity brunatnego, lekko pleochroicznego szamozytu o niskiej dwójłomności (tab. 14).

Tabela 14

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Pątnowa (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Kwarc	Szamozyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Kwarc	Szamozyt
1	10,02	5	+ 8	—	—	16	2,24	3	+ 4	+ 1	—
2	6,90	2	—	—	+10	17	2,14	5	+ 5	+ 3	—
3	4,97	2	+ 5	—	—	18	1,99	6	+ 5	+ 2	—
4	4,47	5	+10	—	+ 5	19	1,82	8	—	+ 2	—
5	4,27	7	+ 2	+ 7	—	20	1,67	5	+ 5	+ 3	—
6	3,78	10	+ 2	—	—	21	1,54	6	—	+ 6	+ 6
7	3,51	2	—	—	+ 7	22	1,50	4	+ 8	—	—
8	3,32	10	+10	+10	—	23	1,44	1	—	+ 1	—
9	3,22	1	+ 1	—	—	24	1,38	7	—	+ 7	—
10	2,99	2	+ 2	—	—	25	1,30	4	+ 5	+ 2	—
11	2,86	5	+ 5	—	—	26	1,26	4	+ 2	+ 2	—
12	2,58	5	+10	—	+ 5	27	1,24	2	+ 4	+ 1	—
13	2,47	5	+ 4	+ 3	—	28	1,20	2	—	+ 2	—
14	2,38	1	+ 5	—	—	29	1,18	2	—	+ 2	—
15	2,30	5	—	+ 3	—	30	1,15	2	—	+ 2	—

14. Ił czerwony dolnoeoceński (nr 1) z fliszu karpackiego (Międzybrodzie, koło Leska-Sanoka). Ił złupkowany, czerwonobrunatny, kruchy, sypki, w znacznym stopniu zlustrowany tektonicznie. Płaszczyzny zlustrowania przebiegają w różnych kierunkach; wykazują tłusty połysk i pofalowaną powierzchnię.

Próbka w wodzie rozmaka szybko, pęczniejąc i rozpadając się na drobne płatki. Z HCl nie reaguje.

W preparatach mikroskopowych stwierdzono obecność znacznych ilości wodorotlenków żelaza, całkowicie zaciemniających obraz mikroskopowy.

Wskutek intensywnego zabarwienia skały wodorotlenkami żelaza nie można było zastosować wstępnego oznaczenia metodą barwienia.

Wyniki analizy rentgenowskiej podaje załączona tab. 15.

Krzywa termiczna wskazuje na obecność minerałów ilastych grupy hydromik (efekty endotermiczne między 500÷600°C i 800÷900°C i efekt egzotermiczny powyżej 900°C) (fig. 2, nr 14). Ił odznacza się znaczną plastycznością, zdolnością pęcznienia, a w terenie — łatwością tworzenia osuwisk. Pod względem mineralogicznym łupki pstre z eocenu Karpat opisywane były przez A. Gawła (1928 *a*, *b*).

Czerwony ił eoceński stanowi charakterystyczny poziom przewodni o szerokim zasięgu, obejmującym prawie wszystkie jednostki tektoniczne północnych Karpat fliszowych (tab. 15).

Tabela 15

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu nr 1 z Leska (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	*I*	Kwarc	Hydromiki	Hematyt	Nr refl.	d_{hkl}	*I*	Kwarc	Hydromiki	Hematyt
1	10,05	7	—	+ 8	—	15	2,13	6	+ 3	+ 5	—
2	6,90*	3	—	—	—	16	1,98	6	+ 2	+ 5	—
3	4,97	3	—	+ 5	—	17	1,83	7	+ 8	—	+ 6
4	4,47	7	—	+10	—	18	1,70	2	—	—	+ 6
5	4,26	7	+ 7	+ 2	—	19	1,64	6 rozm.	—	+ 5	—
6	3,65	2	—	+ 4	+ 2	20	1,54	5	+ 6	—	—
7	3,32	10	+10	+10	—	21	1,50	7 rozm.	—	+ 8	+ 5
8	3,12	4	—	+ 4	—	22	1,45	1	+ 1	—	+ 5
9	2,99	2	—	+ 4	—	23	1,38	7	+ 7	—	—
10	2,68	4	—	—	+10	24	1,30	5	+ 2	+ 5	+ 2
11	2,57	8	—	+10	+ 7	25	1,25	2	+ 2	+ 4	+ 1
12	2,44	5	+ 3	+ 4	—	26	1,22	2	+ 1	—	—
13	2,37	4	—	+ 5	—	27	1,20	2	+ 2	—	—
14	2,29	3	+ 3	—	—	28	1,18	2	+ 2	—	—

* Refleks 6,90 kX pochodzi prawdopodobnie od domieszki chlorytów stwierdzonych mikroskopowo w próbce iłu szarego (nr 15), współwystępującego z opisywanym iłem czerwonym.

15. Ił szary dolnoeoceński nr 2 z fliszu karpackiego (Międzybrodzie, okolice Leska — Sanoka). Występuje jako wkładka w czerwonym ile opisanym poprzednio. Łącznie ił czerwony wraz z przewarstwieniami szarymi i zielonymi tworzy charakterystyczny poziom iłów pstrych, przewodni dla dolnego eocenu Karpat fliszowych.

Jest to ił szary, słabo złupkowany, kruchy i sypiący się. Zawiera konkrecje pirytu średnicy kilku centymetrów i drobny pył pirytowy rozsiany w substancji ilastej.

W wodzie rozmaka szybko, wyraźnie pęczniejąc i wykazuje znaczną plastyczność, przy czym w osadzie wydziela się stosunkowo dużo frakcji ciężkiej złożonej z czarnego pyłu zidentyfikowanego w preparacie mikroskopowym jako piryt.

Obserwacje mikroskopowe frakcji ilastej tej próbki wykazały obecność prawie wyłącznie zielonej substancji hydromikowej o wysokiej dwójłomności (0,02÷0,03) oraz kwarcu i pirytu.

W wyszlamowanej frakcji gruboziarnistej stwierdzono występowanie kwarcu i pirytu w postaci drobnego pyłu (średnica ziarn 0,01÷0,04 mm), drobnych blaszek

hlorytu bardzo nisko dwójłomnego i biotytu, na tle ilastej substancji hydromikowej. Ponadto w preparacie występują liczne ziarna turmalinu. Z HCl nie reaguje.

Analizowana próbka barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy. Po dodaniu KCl strąca się żelowaty osad o czystej, intensywnej barwie niebieskiej.

Analiza termiczna wskazuje na obecność minerałów ilastych grupy hydromik. Ostry efekt egzotermiczny powyżej 400°C pochodzi od znacznej zawartości pirytu.

Tabela 16

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu nr 2 z Leska (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Piryt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Piryt
1	10,02	7	—	+ 8	—	14	2,29	3	+ 3	—	—
2	6,92	3	—	—	—	15	2,20	4	—	+ 4	+ 7
3	4,97	2	—	+ 5	—	16	2,13	6	+ 3	+ 5	—
4	4,47	7	—	+10	—	17	1,97	6	+ 2	+ 5	—
5	4,26	7	+ 7	+ 2	—	18	1,81	7	+ 8	—	+ 4
6	3,65	2	—	+ 4	—	19	1,64	6 rozm.	—	+ 5	+10
7	3,32	10	+10	+10	—	20	1,54	5	+ 6	—	—
8	3,12	—	—	+ 4	+ 2	21	1,50	6 rozm.	—	+ 8	+ 4
9	2,99	2	—	+ 4	—	22	1,38	7	+ 7	—	—
10	2,69	2	—	—	+ 8	23	1,29	5	+ 2	+ 5	—
11	2,57	8	—	+10	—	24	1,20	2	+ 2	—	+ 4
12	2,47	5	+ 3	+ 4	—	25	1,18	2	+ 2	—	+ 4
13	2,41	4	—	+ 5	+ 8						

Tabela 17

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu nr 1 z ul. Zielnej (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt
1	10,03	7	—	+ 8	—	16	1,98	4	+ 2	+ 5	—
2	6,90	3	—	+3*	—	17	1,82	7	+ 8	—	+ 4
3	4,93	2	—	+ 5	+ 2	18	1,67	5 rozm.	+ 3	+ 5	+ 2
4	4,47	8	—	+10	—	19	1,54	7	+ 6	—	+ 5
5	4,26	8	+ 7	+ 2	+10	20	1,50	6	—	+ 8	+ 4
6	3,65	2	—	+ 4	—	21	1,45	2	+ 1	—	+ 5
7	3,34	10	+10	+10	+ 3	22	1,41	1	+ 1	—	+ 2
8	3,20	2	—	+ 1	—	23	1,38	6	+ 7	—	+ 2
9	2,99	2	—	+ 4	+ 2	24	1,29	4	+ 2	+ 5	—
10	2,57	8	—	+10	+ 2	25	1,25	3	+ 2	+ 3	—
11	2,47	8	+ 3	+ 4	+ 9	26	1,22	1	+ 1	—	—
12	2,39	3	—	+ 5	—	27	1,20	2	+ 2	—	—
13	2,29	3	+ 3	—	—	28	1,18	2	+ 2	—	—
14	2,24	2	+ 1	+ 4	+ 3	29	1,15	2	+ 2	—	—
15	2,13	5	+ 3	+ 5	+ 1						

* Interpretacja pochodzenia tego refleksu jest taka sama jak dla iłu z Konina; możliwy jest również wpływ domieszki chlorytów.

Reakcja ta spowodowała również przesunięcie następującego po niej efektu endotermicznego w kierunku temperatur wyższych (fig. 2, nr 15).

Analiza rentgenowska, zgodnie z załączoną tabelą odległości międzypłaszczyznowych obliczonych z rentgenogramu, wykazała obecność kwarcu, hydromik, pirytu. Obecność refleksu 6,92 kX jest prawdopodobnie spowodowana występowaniem chlorytów, stwierdzonych mikroskopowo we frakcji 0,01 mm (tab. 16).

16. Il plioceński pstry (nr 1) z wiercenia w Warszawie przy ul. Zielnej, z głęb. 12,3—17,2 m. Il bardzo zwięzły, szarozielony z rzadko rozrzuconymi plamami żółtobrązowych wodorotlenków żelaza. Makroskopowo widoczne są w nim pojedyncze blaszki muskowitu.

Rozmaka powoli, znacznie pęcznieje. W stanie suchym wykazuje znaczną spoistość i zupełny brak kruchości. W stanie wilgotnym bardzo plastyczny.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy a po dodaniu KCl — na fioletowoniebieski. Z HCl nie reaguje.

Przebieg krzywej DTA wskazuje na występowanie minerałów hydromikowych z domieszką wodorotlenków żelaza (fig. 2, nr 16).

Mikroskopowo widoczna jest zielona substancja ilasta hydromikowa o znacznej dwójłomności (rzędu 0,03), liczne ziarna kwarcu frakcji płaszczystej i mułkowej oraz drobne skupienia rdzawych wodorotlenków żelaza.

17. Il plioceński pstry (nr 4) z wiercenia w Warszawie przy ul. Zielnej, z głęb. 32,3÷40,8 m. Il ciemnoszary z plamisto rozrzuconymi skupieniami

Tabela 18

Interpretacja rentgenogramu próbki nr 4 iłu z ul. Zielnej (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt
1	10,30	7	—	+ 8	—	14	1,66	6 rozm.	+ 3	+ 5	+ 2
2	4,97	2	—	+ 5	+ 2	15	1,54	7	+ 6	—	+ 5
3	4,48	8	—	+10	—	16	1,50	6	—	+ 8	+ 4
4	4,28	7	+ 7	+ 2	+10	17	1,45	4	+ 1	—	+ 5
5	3,85	4	—	+ 5	—	18	1,41	2	+ 1	—	+ 2
6	3,33	10	+10	+10	+ 3	19	1,38	8	+ 7	—	+ 2
7	2,72	3	—	—	+ 8	20	1,30	4	+ 2	+ 5	+ 1
8	2,57	8	—	+10	+ 2	21	1,25	3	+ 2	+ 4	—
9	2,47	8	+ 3	+ 4	+ 9	22	1,21	2	+ 2	—	—
10	2,26	6	+ 3	+ 5	+ 3	23	1,18	2	+ 2	—	—
11	2,13	5	+ 3	+ 5	+ 1	24	1,15	2	+ 2	—	—
12	1,98	4	+ 2	+ 5	+ 1	25	1,08	2	+ 2	—	—
13	1,83	8	+ 8	—	+ 4						

żółtobrązowych wodorotlenków żelaza. Pod lupą widoczne są w nim liczne drobne blaszki miki; mikroskopowo można rozróżnić ziarna kwarcu, hydromiki, stanowiące zasadniczą masę skały, i duże skupienia wodorotlenków żelaza.

W stanie suchym bardzo twardy i zwięzły, odporny na wpływy mechaniczne. W wodzie rozmaka powoli, znacznie pęcznieje, wykazując dużą plastyczność. Z HCl nie reaguje.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy zmieniający się po dodaniu KCl na fioletowoniebieski.

Analiza termiczna wskazuje na zawartość w skale minerałów hydromikowych z domieszką wodorotlenków żelaza (fig. 2, nr 17).

18. Skała mułkowo-ilasta (nr 8) z kompleksu pstrych iłów plioceńskich z wiercenia w Warszawie przy ul. Zielnej z głęb. 58,0÷62,0 m. Skała popielata z brązowymi i żółtymi smugami wodorotlenków żelaza, krucha i sypka. Pod lupą widoczne są w niej ziarna kwarcu i blaszki muskowitu. Mikroskopowo widoczne są liczne ziarna kwarcu, frakcji piaszczystej i mułkowej, znaczne skupienia substancji hydromikowej, pojedyncze blaszki chlorytu i drobne, luźno rozsiane, skupienia żółtobrunatnych wodorotlenków żelaza oraz blaszki muskowitu.

W wodzie rozmaka szybko nie wykazując wyraźnego pęcznienia ani znaczniejszej plastyczności. Z HCl nie reaguje.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy, a po dodaniu KCl — na fioletowoniebieski.

Przebieg krzywej DTA wskazuje na obecność minerałów z grupy hydromik z domieszką wodorotlenków żelaza, getytu lub hydrogetytu (fig. 2, nr 18).

Tabela 19

Interpretacja rentgenogramu próbki szlamowanej mułku nr 8 z ul. Zielnej (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kwarc	Hydromiki	Getyt
1	10,02	7	—	+ 8	—	15	1,98	4	+ 2	+ 5	+ 1
2	4,97	2	—	—	+ 2	16	1,82	8	+ 8	—	+ 4
3	4,47	7	—	+10	—	17	1,67	6	+ 3	+ 5	+ 2
4	4,26	7	+ 7	+ 2	+10	18	1,54	7	+ 6	—	+ 5
5	3,34	10	+10	+10	+ 3	19	1,50	6	—	+ 8	+ 4
6	3,10	2	—	+ 4	—	20	1,45	2	+ 1	—	+ 5
7	2,90	2	—	+ 5	—	21	1,38	8	+ 7	—	+ 2
8	2,70	3	—	+ 5	+ 8	22	1,29	4	+ 2	+ 5	+ 1
9	2,57	8	—	+10	+ 2	23	1,25	3	+ 2	+ 4	—
10	2,47	8	+ 3	+ 4	+ 9	24	1,22	1	+ 1	—	—
11	2,39	3	—	+ 5	—	25	1,20	2	+ 2	—	—
12	2,28	4	+ 3	—	—	26	1,17	2	+ 2	—	—
13	2,24	2	+ 1	+ 4	+ 3	27	1,15	2	+ 2	—	—
14	2,13	5	+ 3	+ 5	+ 1						

19. Ił krakowiecki z Szydłowa jest trzeciorzędowy. Pochodzi z Szydłowa, z okolic Tarnobrzega (J. Kuhl, 1929). Próbkę tę otrzymałam od mgr K. Pawłowskiej.

Skała jest barwy popielatej, matowa, w stanie suchym twarda i zwięzła. Zawiera liczne fragmenty muszli i pył kalcytowy. Widoczne są tu ślady tektonicznego zlustrowania.

Pod mikroskopem widać skupienia minerałów ilastych, na których tle występują pojedyncze ziarna kwarcu, pył kalcytowy, węglanowe ślady fauny, pojedyncze blaszki chlorytu, ziarna pirytu i smugi wodorotlenków żelaza.

Próbka rozmaka powoli, wykazując znaczne pęcznienie oraz bardzo dużą plastyczność. Zwraca uwagę silna kurczliwość i rdzawoczerwona barwa wypału (stwierdzona przy analizie termicznej).

Tabela 20

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Szydłowa (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Montmorylonit	Kwarc	Kalcyt	Getyt
1	12,23	3	—	+10	—	—	+10
2	10,98	6	+ 8	—	—	—	—
3	4,47	7	+10	+ 8	—	—	—
4	4,22	7	+ 2	+ 8	+ 7	—	+10
5	3,79	1	+ 5	—	—	+ 2	—
6	3,32	10	+10	—	+10	+ 2	—
7	3,16	2	+ 4	+ 5	—	—	—
8	3,04	10	—	—	—	+10	—
9	2,84	2	+ 5	+ 1	—	—	—
10	2,70	2	—	—	—	—	+ 8
11	2,57	8	+10	+ 8	—	—	—
12	2,49	8	+ 4	+ 3	+ 3	+ 5	+ 8
13	2,36	3	+ 5	—	—	—	—
14	2,27	7	—	+ 2	+ 3	+ 6	—
15	2,09	7	+ 5	+ 2	—	+ 7	—
16	1,98	5	+ 5	—	+ 2	—	—
17	1,93	7	+ 2	—	—	+ 8	—
18	1,86	6	—	+ 1	—	+ 9	—
19	1,82	5	—	+ 1	+ 8	—	—
20	1,67	5	+ 5	+ 5	+ 3	+ 1	—
21	1,59	5	—	—	—	+ 6	—
22	1,54	4	—	—	+ 6	+ 6	—
23	1,50	5	+ 8	+ 8	—	—	—
24	1,43	3	—	—	+ 1	+ 5	—
25	1,38	5	—	+ 2	+ 7	—	—
26	1,30	3	+ 5	—	—	+ 3	—
27	1,28	4	—	+ 5	+ 2	—	—
28	1,23	3	+ 4	—	+ 1	+ 3	—

Frakcja ilasta barwi się na kolor fioletowy, który po dodaniu KCl zmienia się na niebieski.

Przebieg krzywej DTA jest dość złożony i wskazuje na obecność minerałów ilastych grupy hydromikowej (efekt endotermiczny w granicach 500÷600°C), z domieszką minerałów montmorylonitowych (efekt endotermiczny powyżej 600°C), oraz na występowanie kalcytu (w znacznych ilościach), pirytu, substancji organicznych i wodorotlenków żelaza (fig. 2, nr 19).

20. II mioceński z wiercenia w Kosocicach (okolice Wieliczki) z głęb. 130 m. Jest popielaty, twardy i zwięzły, ze śladami uwarstwienia, nieco zlustrowany tektonicznie. Makroskopowo widoczne są w nim blaszki muskowitu, dość licznie występujące okruchy zwęglonej substancji organicznej oraz otwornice wapienne.

Z HCl silnie burzy się. W wodzie rozmaka powoli. Jest plastyczny. Pod mikroskopem widoczne są skupienia substancji ilastej typu montmorylonitowego i hydromikowego, poza tym występują drobne ziarna kwarcu i glaukonitu, blaszki muskowitu, pył kalcytowy oraz skupienia wodorotlenków żelaza i piryt.

Tabela 21

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Kosocic (130 m) (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonoidy	Hydromiki	Glaukonit	Haloizyt	Kwarc*	Kalcyt	Muskowit
1	10,08	8	—	+ 8	—	—	—	—	+ 8
2	7,49	2	—	—	—	+ 6	—	—	—
3	4,48	8	+ 8	+10	+10	+10	—	—	+ 7
4	4,26	8	—	+ 2	—	—	+ 7	—	—
5	3,32	10	—	+10	+10	—	+10	+ 2	+10
6	3,20	2	—	—	—	—	—	—	+ 5
7	3,04	6	+ 5	+ 4	—	+ 8	—	+10	—
8	2,90	2	—	—	—	—	—	—	+ 6
9	2,81	2	+ 1	+ 5	—	—	—	—	+ 5
10	2,57	9 rozm.	+ 8	+10	+10	+ 8	—	—	+10
11	2,47	5	+ 3	+ 4	—	—	+ 3	+ 5	+ 4
12	2,26	3	+ 2	—	—	—	+ 3	+ 6	—
13	2,11	2	+ 2	+ 5	—	—	—	+ 5	+ 8
14	2,00	2	—	+ 5	—	+ 4	+ 2	—	+ 9
15	1,92	3	—	+ 2	—	—	—	+ 8	—
16	1,88	3	+ 1	—	—	—	—	+ 9	—
17	1,81	6	+ 1	—	—	—	+ 8	—	—
18	1,66	5	+ 5	+ 5	—	+ 8	+ 3	+ 1	+ 8
19	1,54	4	—	—	—	—	+ 6	+ 6	—
20	1,50	8	+ 8	+ 8	+ 8	+10	—	—	+ 8
21	1,44	2	—	—	—	—	+ 1	+ 5	—
22	1,38	8	+ 2	—	—	—	+ 7	—	—
23	1,29	5 rozm.	+ 5	+ 5	+ 5	+ 6	+ 2	+ 3	+ 6
24	1,20	2	—	—	—	—	+ 2	—	—
25	1,17	2	—	—	—	—	+ 2	+ 4	—

* Różnice w liczbowych wartościach intensywności prążków kwarcowych dla obu próbek z Kosocic podanych w pracy niniejszej i wcześniejszej publikacji (1958) są wynikiem zmiany testu wzorcowego.
Niewątpliwe występowanie minerału grupy montmorylonitu potwierdza refleks 12,89 kX, otrzymany przy promieniowaniu CrK_α.

Próbka barwi się błękitem metylenu na kolor błękitnoniebieski z odcieniem szarym. Pod wpływem KCl wytrącał się osad silnie żelowaty, barwy intensywnie zielonobłękitnej. Z chryzoidyną powstał osad żelowaty ceglastobrunatny. Z opisanych reakcji barwieniowych można wnioskować o obecności beidelitu oraz hydromik.

Analizę termiczną różnicową wykonano dla próbki całkowitej (fig. 2, nr 20) i dla frakcji ziarn średnicy poniżej 0,002 mm (fig. 2, nr 20*a*). Dla próbki całkowitej ogólny charakter krzywej i efekty endotermiczne 100÷200°C wskazują na obecność minerałów ilastych grupy montmorylonitu, prawdopodobnie beidelitu oraz hydromik. Rozległy efekt egzotermiczny 250÷500°C wskazuje na znaczną ilość substancji bitumicznych. Mały efekt endotermiczny przy 350°C pochodzi od wodorotlenków żelaza. Egzotermiczna reakcja przy 380°C jest wywołana obecnością pirytu. Duży efekt endotermiczny 760÷900°C jest charakterystyczny dla węglanów.

Krzywa różnicowa dla frakcji poniżej 0,002 mm wykazuje efekty typowe dla minerałów grupy montmorylonitu, jedynie z domieszką niewielkich ilości substancji

bitumicznych. Pozostałe minerały, stwierdzone w próbce całkowitej, w tej frakcji już nie występują (tab. 21).

Poza tym występuje prawdopodobnie haloizyt w postaci niewielkiej domieszki, nie stwierdzonej metodą termiczną, lub kaolinit, o czym świadczy słaby refleks 7,49 kX, albo minerały chlorytowe. Wreszcie występowanie wyraźnego refleksu 3,2 kX należy przypisać nie tylko obecności stwierdzonego innymi metodami muskowitu, ale również skaleni detrytycznych.

Ogólnie badaną próbkę można określić jako beidelitowo-hydromikową z domieszkami piasku i pyłu kwarcowego, kalcytu, muskowitu, skaleni, wodorotlenków żelaza, pirytu oraz haloizytu (metahaloizytu) lub chlorytów.

Badany ił pochodzi z warstw tortonu dolnego, z przedłużenia złoża solnego Wieliczki.

Tabela 22

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Kosocic (273 m) (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonoidy*	Hydromiki	Glaukonit	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	10,02	8	—	+ 8	—	—	—	+ 8
2	4,47	2	+ 8	+10	+10	—	—	+ 7
3	4,26	8	—	+ 2	—	+ 7	—	—
4	3,39	10	—	+10	+10	+10	+ 4	+10
5	3,26	2	—	—	—	—	—	+ 5
6	3,04	6	+ 5	+ 4	—	—	+10	—
7	2,85	2	+ 1	+ 5	—	—	—	+ 6
8	2,57	9 rozm.	+ 8	+10	+10	—	—	+10
9	2,47	5	+ 3	+ 4	—	+ 3	+ 5	+ 4
10	2,29	3	—	—	—	+ 3	+ 6	—
11	2,13	2	+ 2	+ 5	—	+ 3	—	+ 8
12	2,00	2	—	+ 5	—	+ 2	—	+ 9
13	1,93	3	—	+ 2	—	—	+ 8	—
14	1,86	3	+ 1	—	—	—	+ 9	—
15	1,83	6	+ 1	—	—	+ 8	—	—
16	1,67	5	+ 5	+ 5	—	+ 3	+ 1	+ 8
17	1,54	4	—	—	—	+ 6	+ 6	—
18	1,50	8	+ 8	+ 8	+ 8	—	—	+ 8
19	1,39	8	+ 2	—	—	+ 7	—	—
20	1,30	5	+ 5	+ 5	+ 5	—	+ 3	+ 6
21	1,19	2	—	—	—	+ 2	—	—
22	1,17	2	—	—	—	+ 2	+ 4	—

* Minerałowi z grupy montmorylonitu odpowiada również refleks około 13 kX otrzymany przy promieniowaniu CrK_α.

21. Ił mioceński z wiercenia w Kosocicach (okolice Wieliczki), z głęb. 273 m, jest szary, twardy i zwięzły, nie wykazujący żadnych uwarstwień. Makroskopowo można w nim stwierdzić występowanie blaszek muskowitu, kalcytowych skorupek otwornic i skorupek spirytyzowanych.

Mikroskopowo widoczne są skupienia substancji ilastej typu montmorylonitowego i hydromikowego, wodorotlenków żelaza, ziarna pirytu, ziarna kwarcu, kalcytu, plagioklazów i glaukonitu oraz blaszki muskowitu.

Tabela 23

Interpretacja rentgenogramu próbki iłu z Krzyszkowic (promieniowanie CuK_α i CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Hydromiki	Montmorylonit	Kwarc	Kalcyt	Skalenie
1	13,57	3	—	+10	—	—	—
2	10,02	5	+ 8	—	—	—	—
3	6,90	3	—	—	—	—	+ 5
4	4,47	7	+10	+ 8	—	—	—
5	4,26	7	+ 2	—	+ 7	—	—
6	3,35	10	+10	—	+10	+ 4	+ 5
7	3,22	2	—	—	—	—	+10
8	3,04	8	+ 4	+ 5	—	+10	+ 4
9	2,85	4	+ 5	+ 1	—	—	+ 6
10	2,57	7 rozm.	+10	+ 8	—	—	—
11	2,47	6	+ 4	+ 3	+ 3	+ 5	+ 4
12	2,39	7	+ 5	—	—	—	—
13	2,29	4	—	—	+ 3	+ 6	—
14	2,12	4 szer.	+ 5	+ 2	+ 3	+ 7	—
15	1,98	4	+ 5	—	+ 2	—	—
16	1,92	4	+ 2	—	—	+ 8	—
17	1,88	4	—	+ 1	—	+ 9	—
18	1,82	7	—	+ 1	+ 8	—	—
19	1,67	5	+ 5	+ 5	+ 3	+ 1	—
20	1,59	2	—	—	—	+ 6	—
21	1,54	6	—	—	+ 6	+ 6	—
22	1,50	6	+ 8	+ 8	—	—	—
23	1,41	2	—	—	+ 1	+ 4	—
24	1,38	8	—	+ 2	+ 7	—	—
25	1,30	5	+ 5	+ 5	+ 2	+ 3	—
26	1,26	2	—	—	+ 2	—	—
27	1,24	2	+ 4	+ 3	+ 1	+ 3	—
28	1,20	3	—	—	+ 2	—	—
29	1,18	3	—	—	+ 2	+ 4	—
30	1,15	2	—	—	+ 2	+ 6	—

Z HCl silnie burzy się. W wodzie rozmaka powoli, a nasycony wodą wykazuje znaczną plastyczność.

Próbka barwiona błękitem metylenu daje barwę fioletowoniebieską, po dodaniu KCl powstaje osad silnie żelowaty o barwie intensywnie zielonobłękitnej. Z chryzoidyną tworzy się osad żelowaty barwy ceglastej, przy czym woda nad osadem całkowicie odbarwia się. Opisane reakcje barwieniowe wskazują na obecność w próbce beidelitu z domieszką mik uwodnionych.

Analiza termiczna różnicowa była wykonana dla próbki całkowitej (fig. 2, nr 21) i frakcji wyszlamowanej o 0,005–0,01 mm średnicy ziarn (fig. 2, nr 21*a*). Krzywa próbki całkowitej wykazuje w skale obecność minerału ilastego z grupy montmorylonitu, mik uwodnionych, substancji bitumicznych, węglanów, pirytu i wodorotlenków żelaza analogicznie do opisanej poprzednio próbki z głęb. 130 m pobranej z tego samego wiercenia.

Krzywa różnicowa frakcji 0,005÷0,01 mm tej skały pozwala wnioskować o obecności w niej minerału ilastego grupy montmorylonitu oraz znacznych ilości domieszek bitumicznych i węglanowych.

Metodą rentgenograficzną oznaczono przynależność występujących refleksów (wg załączonej tabeli) do minerału montmorylonitowego, hydromik, kwarcu, kalcytu (w stosunkowo znacznych ilościach), muskowitu; refleks 3,26 kX jest prawdopodobnie wzmocniony przez współwystępowanie skaleni detrytycznych. W odróżnieniu od próbki z głębokości 130 m brak jest tu refleksu około 7 kX.

Próbka pochodzi, podobnie jak poprzednia, z warstw tortonu dolnego w Rowie Podkarpackim. Opisywane próbki iłów z Kosocic odpowiadają szarym iłom uwarstwionym J. Kuhla (1933b).

22. Ił z Krzyszkowic pochodzi z wiercenia w Krzyszkowicach koło Wieliczki, z warstw tortonu górnego. Stanowi on skałę pelitową barwy popielatej, zlustrowaną tektonicznie w różnych kierunkach, zawierającą gniazda oraz soczewki białego i szarego piaskowca zlepieńcowatego.

Skała ta rozmaka powoli, silnie pęczniejąc. Tworzy pastę bardzo plastyczną. Z HCl reaguje burzliwie.

Mikroskopowo widoczne są skupienia substancji ilastej z glaukonitem, kwarcem, muskowitem, chlorytami, skaleniami i minerałami ciężkimi (cyrkon, apatyt) oraz z kalcytem.

Błękitem metylenu barwi się na kolor fioletowy z odcieniem szarym. Po dodaniu KCl barwa zmienia się na ciemnoniebieską, również z odcieniem szarym, co świadczy o mieszanym składzie frakcji ilastej.

Przebieg krzywej DTA wskazuje na obecność w skale minerałów grupy hydromikowej i montmorylonitowej, kalcytu, substancji organicznej, pirytu i wodorotlenków żelaza (fig. 2, nr 22).

Refleks 6,90 kX poza przynależnością do refleksów grupy skaleni, zawdzięcza swą intensywność niewątpliwie domieszce chlorytów stwierdzonych mikroskopowo.

Tabela 24

Interpretacja rentgenogramu próbki bentonitu z Chmielnika (promieniowanie CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonit	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonit	Kwarc
1	14,89	10	+10	—	9	2,15	2	+ 3	—
2	5,17	3	+ 3	—	10	1,90	1	+ 1	—
3	4,48	8	+ 8	—	11	1,69	5	+ 5	—
4	3,50	1	+ 1	—	12	1,65	5	+ 5	—
5	3,36	3	—	+10	13	1,50	8	+ 8	—
6	3,09	5 rozm.	+ 6	—	14	1,38	2	+ 2	+ 7
7	2,85	2	+ 1	—	15	1,30	5 rozm.	+ 5	—
8	2,54	8 rozm.	+ 8	—	16	1,25	5 rozm.	+ 4	—

23. Bentonit z Chmielnika koło Pińczowa, pochodzi z wkładki w sarmackich iłach krakowieckich (J. Czarnocki, 1958). Jest on lekki, porowaty, barwy białokremowej do żółtobrązowej z drobnymi skupieniami żółtych i brązowych wodorotlenków żelaza i dendrytami manganowymi. Wykazuje typowe cechy

bentonitów, jak: niski ciężar właściwy, własności odbarwiające, szybko rozmaka, znacznie pęcznieje. Jest bezwapienny.

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy, a po dodaniu KCl barwa zmienia się na turkusową.

Tabela 25

Interpretacja rentgenogramu próbki bentonitu z Andrzejówki (promieniowanie CrK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonit	Kwarc	Nr refl.	d_{hkl}	I	Montmorylonit	Kwarc
1	14,89	10	+10	—	9	2,15	2	+ 3	—
2	5,17	3	+ 3	—	10	1,90	1	+ 1	—
3	4,48	8	+ 8	—	11	1,69	5	+ 5	—
4	3,50	1	+ 1	—	12	1,65	5	+ 5	—
5	3,36	3	—	+10	13	1,50	8	+ 8	—
6	3,09	5 rozm.	+ 6	—	14	1,38	2	+ 2	+ 7
7	2,85	2	+ 1	—	15	1,30	5 rozm.	+ 5	—
8	2,54	8 rozm.	+ 8	—	16	1,25	5 rozm.	+ 4	—

Tabela 26

Interpretacja rentgenogramu próbki mułku wapiennego z Suchowoli (promieniowanie CuK_α)

Nr refl.	d_{hkl}	I	Kalcyt	Nr refl.	d_{hkl}	I	Kalcyt
1	3,85	2	+ 2	11	1,46	4	+ 3
2	3,04	10	+10	12	1,43	4	+ 5
3	2,76	1	+ 1	13	1,35	1	+ 1
4	2,48	5	+ 5	14	1,30	3	+ 3
5	2,29	6	+ 6	15	1,24	3	+ 3
6	2,08	6	+ 7	16	1,18	4	+ 4
7	1,92	8	+ 8	17	1,15	6	+ 6
8	1,87	8	+ 9	18	1,05	8	+10
9	1,60	6	+ 6	19	1,02	2	+ 2
10	1,52	6	+ 6	20	0,96	1	+ 1

W preparacie mikroskopowym stwierdzono obecność substancji ilastej o niskiej dwójłomności z domieszką wodorotlenków żelaza, ze śladami muskowitu i pojedynczymi ziarnami minerałów ciężkich.

Krzywa różnicowa jest charakterystyczna dla montmorylonitu wapniowego (fig. 2, nr 23; pierwszy podwójny efekt endotermiczny, R. C. Mackenzie, K. R. Farquharison, 1953). Poniżej temp. 1000°C spieka się silnie, wykazując znaczną kurczliwość przy wypalaniu.

Rentgenogram próbki jest charakterystyczny dla montmorylonitów i odznacza się typowymi pasmowymi liniami dyfuzyjnymi (tab. 24).

24. Bentonit z Andrzejówki jest skałą lekką, jasną, białokremową z partiami szarymi i żółtymi. W wodzie rozmaka szybko, znacznie pęczniejąc. Zawiera luźno rozrzucone skupienia kalcytu, burzliwie reagujące z HCl.

Bentonit ten otrzymałam z Instytutu Przemysłu Szkła i Ceramiki. Pochodzi on z Andrzejówki, bliższe jednak dane odnośnie do jego lokalizacji i pozycji stratygraficznej nie są mi znane.

Analiza chemiczna tej skały wykonana w Instytucie Przemysłu Szkła i Ceramiki dała następujące wyniki (w % wagowych):

SiO_2	56,90	MgO_2	4,33
Al_2O_3	17,71	Na_2O	0,24
Fe_2O_3	2,37	K_2O	0,33
TiO_2	0,22	straty przez prażenie	13,87
CaO	4,50	SO_3	0,36

Barwi się błękitem metylenu na kolor fioletowy, z KCl — na intensywnie niebieski, strącając żelowaty osad.

Analiza termiczna wykazała obecność Ca — montmorylonitu bez widocznych domieszek innych minerałów ilastych (analizowano fragment bez skupień kalcytowych) (fig. 2, nr 24; tab. 25).

W temp. poniżej 1000°C następuje bardzo silne spieczenie połączone ze znacznym skurczeniem się wypału.

25. Mułek wapienny z Suchowoli (ark. Pińczów, próbka z Muzeum I. G.). Jest to skała barwy śnieżnobiałej, matowa, dość krucha. W wodzie rozmaka szybko, wykazując słabą plastyczność. W HCl rozpuszcza się całkowicie i bardzo silnie burzy się.

Błękitem metylenu barwi się na kolor intensywnie błękitny, nie zmieniający się po dodaniu KCl.

Przebieg krzywej termicznej jest typowy dla kalcytu. Widoczny jest tu jeden ostry efekt endotermiczny w temp. 800°—900°C (fig. 2, nr 25).

B. ANALIZA GRANULOMETRYCZNA

W wynikach analiz granulometrycznych kaolinu z Żarowa zaznacza się prawidłowość, polegająca na występowaniu zawsze wyższych wartości frakcji $< 0{,}002$ mm w próbkach gotowanych, w porównaniu z niegotowanymi, preparowanymi przy użyciu tego samego stabilizatora. Rozrzut tych wielkości jest jednak różny dla różnych stabilizatorów i waha się od 0,6% przy NaOH do 7,2% przy szkle wodnym. W porównaniu tych różnic nie są brane pod uwagę wyniki otrzymane dla szczawianu sodu, ponieważ próbka niegotowana ze szczawianem skoagulowała w czasie analizy w sposób widoczny mikroskopowo. Na wypadek ten należy zwrócić uwagę, ponieważ powtarza się on i przy innych próbkach (mułek wapienny z Suchowoli, ił montmorylonitowy z Szydłowa). Najwyższa wartość frakcji $< 0{,}002$ mm występuje w próbce gotowanej z Na_2CO_3. Przy tym sposobie preparowania widoczna jest makroskopowo najwyższa dyspersja: przy sączeniu przez sączek twardy, osad przechodzi do przesączu, który wskutek tego jest nieprzezroczysty, mlecznobiały. Podobne zjawisko, w słabszym jednak stopniu, występuje po gotowaniu próbki z NaOH, co wiąże się z drugą wartością frakcji $< 0{,}002$ mm. Jednocześnie zaobserwowano w czasie analizy granulometrycznej i późniejszego przemywania do analiz rentgenowskich pewne zmiany barwy, np. po preparowaniu Na_2CO_3 z gotowaniem próbka przybrała barwę kremową, a prze-

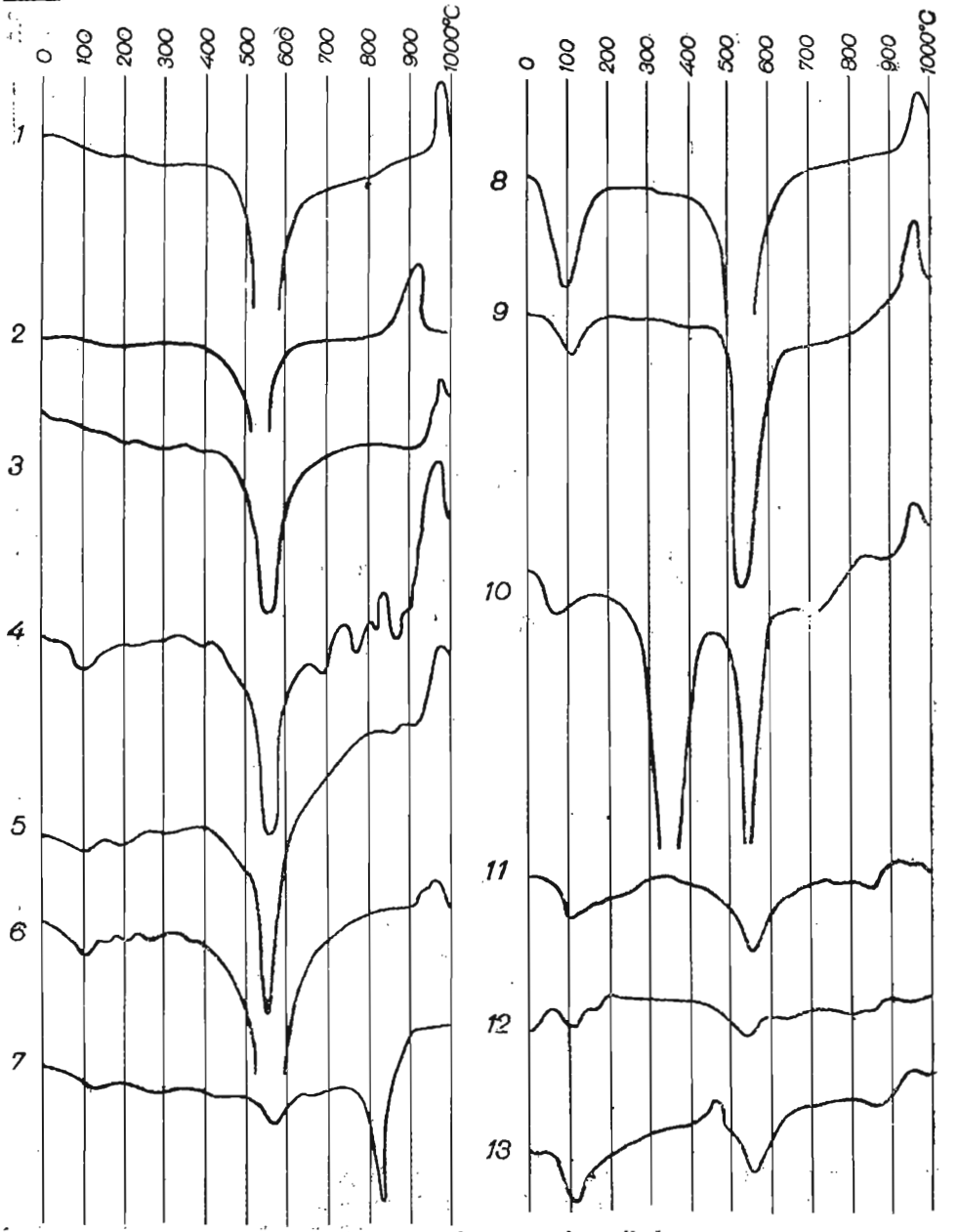


Fig. 1. Krzywe termiczne różnicowe analizowanych próbek
Differential thermal curves of analyzed samples
1 — kaolin z Żarowa, 2 — kaolin z Maleszowa Górnego, 3 — glinka ogniotrwała z Baranowa, 4 — kaolin z Babiny, 5 — glinka ogniotrwała z Parszowa, 6 — glinka z Targoszyc, 7 — mułek z Ćmielowa, 8 — endelit z Ubny, 9 — haloizyt z Ubny, 10 — ił hydrargilitowy z Psar, 11 — ił z Włoszczowic, 12 — ił z Konina, 13 — ił z Pątnowa. 1 — kaolin from Żarów, 2 — kaolin from Maleszów Górny, 3 — refractory clay from Baranów, 4 — kaolin from Babina, 5 — refractory clay from Parszów, 6 — clay from Targoszyce, 7 — silt from Ćmielów, 8 — endellite from Ubna, 9 — halloysite from Ubna, 10 — hydrargillite clay from Psary, 11 — clay from Włoszczowice, 12 — clay from Konin, 13 — clay from Pątnów

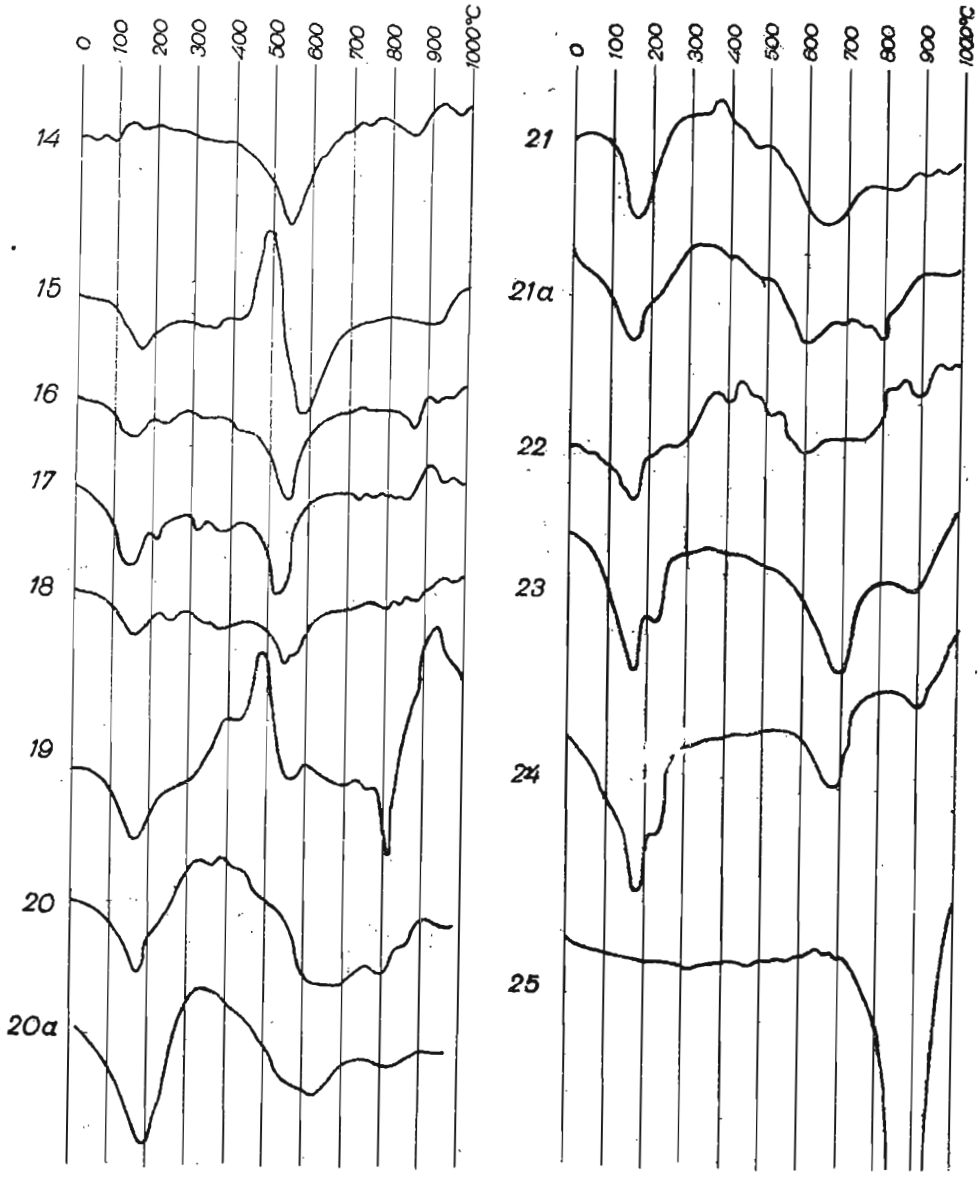


Fig. 2. Krzywe termiczne różnicowe analizowanych próbek
Differential thermal curves of analyzed samples

14 — ił czerwony (nr 1) z Leska, 15 — ił szary (nr 2) z Leska, 16—18 — ił (nr 1, 4, 8) z ulicy Zielnej, 19 — ił z Szydłowa, 20 — ił z Kosocic, 130 m (próbka całkowita), 20*a* — ił z Kosocic, 130 m (wyszlamowana frakcja poniżej 0,002 mm), 21 — ił z Kosocic, 273 m (próbka całkowita), 21*a* — ił z Kosocic, 273 m (wyszlamowana frakcja 0,01—0,005 mm), 23 — bentonit z Chmielnika, 24 — bentonit z Andrzejówki, 25 — mułek wapienny z Suchowoli

14 — red clay (No. 1) from Lesko, 15 — grey clay (No. 2) from Lesko, 16—18 — clay (No. 1, 4, 8) from Zielna street (Warsaw), 19 — clay from Szydłów, 20 — clay from Kosocice, 130 m (complete sample), 20*a* — clay from Kosocice, 130 m (washed out 0,002 mm), 21 — clay from Kosocice, 273 m (complete sample), 21*a* — clay from Kosocice, 273 m (washed out fraction 0.01—0.005 mm), 23 — bentonite from Chmielnik, 24 — bentonite from Andrzejówka, 25 — calcitic silt from Suchowola

sącz przy przemywaniu był żółty. Podobne zjawisko wystąpiło w próbce gotowanej ze szczawianem sodu i gotowanej z NaOH.

Najniższe wartości frakcji ilastej otrzymano dla próbek niegotowanych preparowanych szkłem wodnym i amoniakiem (pomijając skoagulowaną próbkę ze szczawianem sodu).

Kaolin z Maleszowa wykazuje najwyższe wartości frakcji $<0{,}002$ mm dla próbek gotowanych ze szczawianem sodu i Na_2CO_3, najniższą natomiast wartość tej frakcji dla próbki niegotowanej z amoniakiem. Ponieważ dysponowano małymi ilościami analizowanej skały, przeto nie preparowano jej ze szkłem wodnym, jednak ogólny charakter wyników jest zgodny z wynikami analiz kaolinu z Żarowa (wysoka wartość frakcji ilastej przy gotowaniu z sodą i najniższa — próbki niegotowanej z amoniakiem). Wartości frakcji $< 0{,}002$ m prawie zawsze są wyższe dla próbek gotowanych niż dla niegotowanych.

W glince kaolinowej z Baranowa stwierdziłam zmiany barwne opisane już dla kaolinu z Żarowa i z Babiny: próbki gotowane z Na_2CO_3 i szczawianem sodu przybrały kolor żółtawy. W czasie preparowania NaOH próbka zadana małym nadmiarem wodorotlenku w stosunku do ilości potrzebnej do odczynu alkalicznego całkowicie skoagulowała, wskutek czego analizie poddano próbkę drugą z mniejszą ilością stabilizatora (NaOH). Maksymalną wartość frakcji $< 0{,}002$ mm otrzymano przy preparowaniu szczawianu sodu na zimno.

Kaolin z Babiny wykazywał zmiany barwy podobne do opisanych w kaolinie z Żarowa, występujące tu jednak w znacznie słabszym stopniu. Zaobserwowano pojawianie się barwy kremowej próbek gotowanych z Na_2CO_3 i NaOH. Nie ma tu jednak wyraźnych różnic w wynikach próbek preparowanych różnymi odczynnikami. Zawartość frakcji $< 0{,}002$ mm waha się od 46,2 do 49,2%, trudno więc wyprowadzać wnioski z wyników, których wielkość różnicy niejednokrotnie leży w granicach błędu analizy. Należy jednak zwrócić uwagę na wartość maksymalną tej frakcji, otrzymaną dla próbki niegotowanej ze szczawianem sodu.

Glinka ogniotrwała z Parszowa jest skałą o bardzo dużej zawartości frakcji $< 0{,}002$ mm i odpowiednio małych ilościach frakcji grubszych. Dzięki takiemu uziarnieniu w szeregu analiz granulometrycznych wystąpiło przekroczenie 100% w sumie wszystkich wydzielonych frakcji poszczególnych próbek, co pochodzi stąd, że ciężar pierwszej pobranej pipetą frakcji ($< 0{,}05$ mm) przekraczał po wysuszeniu ciężar 1/50 ogólnej masy wysuszonej próbki użytej do analizy. Zjawisko to występuje w 7 próbkach glinki z Parszowa na ogólną ilość 10 i nie może być wynikiem przypadku. Jest ono związane z próbkami o wyższej dyspersji i nie występuje tylko w próbkach preparowanych amoniakiem (niegotowanej i gotowanej) i w próbce gotowanej z sodą, jako w próbkach o stosunkowo niższej wartości frakcji $< 0{,}002$ mm i wyższych wartościach frakcji grubszych. Wyjaśnienie tego zjawiska leży moim zdaniem w przebiegu krzywej DTA, która już w zakresie 20÷100°C wykazuje efekt endotermiczny, spowodowany odwodnieniem próbki. Glinka z Parszowa składa się z kaolinitu, kwarcu i wodorotlenku żelaza z domieszką hydromik.

Kwarc nie wykazuje zmian w temperaturze do 105°C, kaolinit słabo wykrystalizowany może mieć pewne ilości wody zaadsorbowanej, zasad-

niczo jednak przebieg krzywej DTA w tym zakresie temperatur jest dla kaolinitu poziomy. Koloidalne wodorotlenki żelaza mogą się jednak odwadniać w temperaturze suszenia próbek do stałej wagi, a ponieważ prawie natychmiast opadają na dno, przeto nie biorą udziału w składzie nawet najgrubszych frakcji pobieranych pipetą. Wskutek tego ogólna masa analizowanej próbki traci proporcjonalnie więcej na wadze w czasie suszenia niż pobierane pipetą frakcje i to jest przyczyną liczbowej niezgodności, przejawiającej się w tym, że całość frakcji $< 0{,}05$ mm wynosi ponad 100% ogólnej masy próbki o grubości ziarn $< 0{,}06$ mm. W próbce glinki z Parszowa zjawisko to zaznaczyło się wyjątkowo silnie, ze względu na małe ilości frakcji $0{,}06 \div 0{,}05$ mm i $0{,}05 \div 0{,}02$ mm oraz wskutek przyjęcia małego przedziału wielkości między kolejnymi grubszymi frakcjami ($0{,}06 \div 0{,}05$ mm). Opisane zjawisko występuje niewątpliwie również w innych próbkach, jednak może być trudno dostrzegalne z powodu różnic uziarnienia. Zjawisko to niewątpliwie występowałoby z całą ostrością w próbce haloizytowo-endelitowej, gdyby haloizyt znajdował się we frakcji najgrubszej, a endelit — w pozostałych frakcjach.

Czerwona glinka z Targoszyc po przemyciu rozdziela się na frakcję ciężką, hematytową, barwy wiśniowej, i frakcję lekką, kaolinową, koloru kremowego. W próbkach gotowanych z sodą i szczawianem sodu we frakcji ilastej (kremowej) widoczne jest pojawienie się barwy żółtej, analogiczne do poprzednio opisanych zmian barwnych w innych próbkach skał kaolinowych.

Mułek z Ćmielowa. Preparowanie próbek szczawianem sodu i sodą dało zbliżone wyniki, przy czym w obu przypadkach zaznaczyła się znaczna przewaga (rzędu 50% względnej zawartości) frakcji $< 0{,}002$ mm próbek gotowanych w stosunku do niegotowanych. Ogólnie z sodą wyniki były nieco wyższe. Ze szkłem wodnym wyniki są znacznie niższe, przy czym między wynikami próbki gotowanej i niegotowanej utrzymuje się taki sam stosunek, jak przy poprzednio wzmiankowanych stabilizatorach. Inne odczynniki (NaOH, NH_4OH), ze względu na wapnistość skały, stosowane nie były.

Endelit z Ubny. Wykazuje regularność polegającą na występowaniu wartości frakcji $< 0{,}002$ mm w dwóch przedziałach wielkości. W jednym z nich występują wartości frakcji ilastej wszystkich prawie próbek niegotowanych ($22{,}7 \div 26{,}7$%), z wyjątkiem próbki niegotowanej z NaOH, która ze wszystkimi gotowanymi próbkami daje drugi przedział wartości frakcji $< 0{,}002$ mm w granicach $30{,}2 \div 34{,}5$%. Najwyższe wartości tej frakcji wykazują próbki preparowane wodorotlenkiem sodu. Próbka niegotowana z wodorotlenkiem sodu daje wartość zbliżoną do wartości tej frakcji w próbkach gotowanych z innymi stabilizatorami, a próbka gotowana z wodorotlenkiem sodu wykazuje maksymalną wartość frakcji ilastej spośród wszystkich analiz opisywanego endelitu.

Ił hydrargilitowy z Psar. Wartości wyższe dla próbek niegotowanych niż dla gotowanych otrzymano przy stabilizowaniu zawiesiny szczawianem sodu i NaOH. Maksymalną wartość frakcji $< 0{,}002$ mm otrzymano w próbce gotowanej ze szkłem wodnym, również najwyższą wartość średnią frakcji ilastej z próbki gotowanej i niegotowanej przy preparowaniu szkłem wodnym. Ogólnie można zauważyć, że na opisywany boksyt dwa stabilizatory wywierają wpływ o określonym kierunku i ma-

ym rozrzucie między wartościami frakcji $< 0{,}002$ mm próbki gotowanej i niegotowanej. Są to: amoniak, dający wartości minimalne, i szkło wodne, dające wartości maksymalne.

Obie próbki preparowane szczawianem sodu i próbka niegotowana z NaOH dają mlecznobiały przesącz świadczący o daleko posuniętej dyspersji frakcji ilastej.

Ił z Włoszczowic. Z powodu małej ilości próbki był preparowany tylko dwoma stabilizatorami: szczawianem sodu i sodą, przy czym próbki ze szczawianem dały wyniki dla frakcji ilastej znacznie wyższe niż z sodą. W związku ze znaczną dehydratacją w 105°C w dwóch próbkach nastąpiło tu przekroczenie 100% sumy frakcji poniżej 0,05 mm (o 0,9÷0,3%).

Ił hydromikowy z Konina. Wykazuje, z wyjątkiem próbek ze szczawianem sodu, wyższe wartości frakcji $< 0{,}002$ mm dla próbek gotowanych niż dla niegotowanych. Wyróżniające się maksymalne wartości daje węglan sodu, zarówno w próbce gotowanej, jak i niegotowanej, najniższe natomiast są w próbce niegotowanej z amoniakiem i w obu próbkach ze szkłem wodnym. Na uwagę zasługuje tu również dość wysoka wartość frakcji ilastej dla próbki gotowanej z amoniakiem. W czasie wykonywania analizy granulometrycznej stwierdziłam występowanie żółtawego zabarwienia w próbkach preparowanych szczawianem sodu.

Ił hydromikowy z Pątnowa. Wykazuje, podobnie jak poprzedni, najniższe wartości frakcji $< 0{,}002$ mm dla obu próbek preparowanych szkłem wodnym i próbki niegotowanej z amoniakiem. Próbka gotowana z amoniakiem w porównaniu z niegotowaną również wyróżnia się stosunkowo wysoką wartością frakcji ilastej. W odróżnieniu jednak od iłu z Konina, wartości maksymalne dla obu próbek daje tu szczawian sodu. W 4 próbkach (na 8 analizowanych) występuje przekroczenie sumy frakcji poniżej 0,05 mm w granicach 0,1 do 0,9%, prawdopodobnie z tych samych przyczyn, jak w glince ogniotrwałej z Parszowa.

Ił czerwony z Leska-Międzybrodzia (nr 1). Jest to ił o znacznej zawartości wodorotlenku żelaza (hydrohematyt), który z powodu znacznej różnicy ciężarów właściwych w stosunku do substancji ilastej może wpływać na wyniki analizy granulometrycznej. W związku z zawartością minerałów odwadnianych w temperaturze suszenia próbek (hydromiki, hydrohematyt), których strata wagowa w przedziale temperatur 20÷100°C jest widoczna w postaci efektu endotermicznego na krzywej DTA, w dwóch próbkach występuje przekroczenie 100% sumy frakcji $< 0{,}05$ mm. Wyjaśniono to zjawisko w związku z glinką z Parszowa. Maksymalne wartości frakcji $< 0{,}002$ mm otrzymano dla obu próbek preparowanych NaOH, podobnie jak w wypadku glinki z Parszowa. Minimalną wartość frakcji ilastej wykazała próbka niegotowana z amoniakiem. Wszystkie próbki gotowane mają wyższą wartość frakcji $< 0{,}002$ mm niż odpowiednie niegotowane.

Ił hydromikowy z pirytem z Leska-Międzybrodzia (próbka nr 2). Wykazuje maksymalne wartości i prawie identyczność frakcji $< 0{,}002$ mm dla próbek gotowanych ze szkłem wodnym, sodą i szczawianem sodu. Wartość minimalna występuje w próbce niegotowanej z sodą.

Należy tu zauważyć, że obie próbki preparowane sodą wykazywały tendencję do koagulacji. Widoczną makroskopowo koagulację próbki

gotowanej usunięto przez silne wstrząsanie zawiesiny i w rezultacie otrzymano maksymalną zawartość frakcji $< 0{,}002$ mm, w próbce niegotowanej natomiast koagulacja utrzymała się, powodując wynik minimalny. Cząstki zostały skoagulowane do wielkości 0,002÷0,005 mm, czego dowodem jest zgodna w obu próbkach całkowita wartość frakcji $< 0{,}005$ mm, 79,8% w próbce niegotowanej i 80,8% w próbce gotowanej.

Ił plioceński (nr 1). Wykazuje wysokie wartości frakcji ilastej dla wszystkich próbek preparowanych szczawianem sodu i sodą (51,9÷55,6%) i znacznie niższe dla wszystkich pozostałych próbek (29,2÷43,9%). Wartość minimalną daje próbka niegotowana ze szkłem wodnym. Żadnych wyraźnych prawidłowości w wynikach analiz mechanicznych tej skały nie udało się stwierdzić.

Ił plioceński (nr 4). Podobnie jak poprzedni, wykazuje maksymalne wartości frakcji ilastej dla próbek preparowanych szczawianem sodu, w odróżnieniu jednak od próbki Z_1 soda daje tu wyniki średnie. Nie są poza tym widoczne żadne określone prawidłowości w wynikach analiz granulometrycznych.

Ił plioceński (nr 8) wykazuje wartości maksymalne frakcji ilastej w próbkach gotowanych ze szczawianem sodu i NaOH, a minimalną wartość dla próbki niegotowanej ze szkłem wodnym.

Wszystkie próbki gotowane dają dla frakcji $< 0{,}002$ mm wyniki wyższe niż odpowiednie próbki niegotowane.

Ił krakowiecki z Szydłowa (wapnisty). Nie zawsze jest tu widoczna przewaga frakcji ilastej w próbce gotowanej w porównaniu z próbką niegotowaną. Najwyższe wartości frakcji $< 0{,}002$ mm otrzymano dla próbek preparowanych sodą, najniższe — dla preparowanych szczawianem sodu. W ile z Szydłowa szczawian sodu spowodował dodatkowo koagulację widoczną zarówno w próbce gotowanej, jak i niegotowanej.

Ił z Kosocic z głęb. 130 m. Ze względu na zawartość $CaCO_3$ nie stosowano stabilizowania amoniakiem i NaOH. Z pozostałymi stabilizatorami próbki dają prawie identyczne wyniki dotyczące frakcji ilastej, nieco wyższe jedynie dla gotowanych z sodą i szczawianem sodu.

Ił z Kosocic z głęb. 273 m. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu trzech stabilizatorów (skała wapnista), podobnie jak w próbce poprzedniej (z głębokości 130 m) są do siebie bardzo zbliżone, jedynie nieco wyraźniej jest zaznaczona przewaga frakcji ilastej w próbkach gotowanych w porównaniu z niegotowanymi (około 2%). Ogólnie biorąc, nieco niższe są wyniki obu próbek preparowanych szczawianem sodu.

Ił z Krzyszkowic jest również wapnisty. Zaobserwowano prawidłowości takie same jak w skale z Kosocic z głęb. 273 m. Wartości frakcji ilastej dla próbek gotowanych są wyższe niż dla odpowiednich niegotowanych (różnica rzędu 3%). Wyniki przy stosowaniu różnych stabilizatorów są do siebie zbliżone, nieco niższe (przeciętnie o około 2,5%) przy preparowaniu szczawianem sodu.

Bentonit z Chmielnika. Próbka ta, podobnie jak i próbka bentonitu z Andrzejówki, wykazała bardzo znaczne wahania w zawartości frakcji $< 0{,}002$ mm dla różnych sposobów preparowania. Najwyższą zawartość tej frakcji otrzymałam przy gotowaniu próbki ze szczawianem sodu. Przy stosowaniu szczawianu sodu na zimno otrzymano natomiast

Tabela 27

Wartości frakcji < 0,002 mm w %

Lp.	PRÓBKA	AMONIAK		SZCZAWIAN SODU		WĘGLAN SODU		WODOROTLENEK SODU		SZKŁO WODNE	
		niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got	niegot.	got.
1	KAOLIN, ŻARÓW	25,2	27,9	*6,1*	26,7	26,6	**31,8**	29,2	29,8	*22,1*	29,3
2	KAOLIN MALESZÓW	*20,8*	23,2	29,6	**32,7**	25,6	**30,2**	25,7	25,0	—	—
3	GLINKA, BARANÓW	55,9	64,8	**65,9**	*50,8*	*50,9*	51,9	58,1	58,3	63,9	55,5
4	KAOLIN, BABINA	47,5	48,0	**49,2**	47,8	47,8	47,2	47,7	*46,2*	*46,4*	47,8
5	GLINKA, PARSZÓW	*78,0*	83,5	85,0	86,3	86,3	*78,0*	**91,8**	86,8	81,7	**83,3**
6	GLINKA, TARGOSZYCE	70,5	71,7	73,0	**79,1**	70,0	69,9	72,4	73,5	*60,6*	71,0
7	MUŁEK, ĆMIELÓW	—	—	21,8	32,8	22,7	**39,2**	—	—	*16,9*	22,5
8	ENDELIT, UBNA	26,7	33,5	26,3	33,8	*22,7*	31,5	30,2	**34,5**	23,4	31,3
9	HALOIZYT, UBNA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	HYDRARGILIT, PSARY	48,0	48,1	54,0	49,7	*44,6*	53,5	53,4	47,1	51,7	**55,4**
11	IŁ, WŁOSZCZOWICE	—	—	48,4	**48,7**	*34,7*	39,0	—	—	—	—
12	IŁ, KONIN	*19,8*	31,1	42,1	36,6	44,1	**45,1**	29,8	30,9	26,1	28,4
13	IŁ, PĄTNÓW	43,9	52,5	51,4	**53,5**	50,4	49,6	—	—	*35,0*	47,2
14	IŁ,LESKO 1	*29,4*	38,6	35,9	38,3	30,3	40,8	41,0	**46,8**	36,9	40,8
15	IŁ,LESKO 2	51,3	52,6	51,0	54,8	*45,2*	**55,6**	52,2	52,3	51,9	**55,8**
16	IŁ PLIOCEŃSKI, Z_1	33,7	43,9	**55,6**	52,2	52,3	51,9	31,2	38,3	*29,2*	35,8
17	IŁ PLIOCEŃSKI, Z_4	37,2	41,4	**67,5**	55,3	45,4	36,0	**35,4**	46,6	43,8	51,7
18	IŁ PLIOCEŃSKI, Z_8	21,6	25,7	18,9	**32,4**	18,9	25,4	20,5	**32,6**	*13,8*	22,5
19	IŁ, SZYDŁÓW	—	—	*18,5*	*19,7*	42,0	**55,4**	—	—	40,6	40,9
20	IŁ, KOSOCICE(130m)	—	—	45,0	47,5	*44,2*	**49,7**	—	—	45,6	45,2
21	IŁ, KOSOCICE(273m)	—	—	*57,2*	60,9	58,0	**62,0**	—	—	59,2	**61,4**

(d. c. tabeli 27)

Lp.	PRÓBKA	AMONIAK		SZCZAWIAN SODU		WĘGLAN SODU		WODOROTLENEK SODU		SZKŁO WODNE	
		niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.	niegot.	got.
22	IŁ, KRZYSZKOWICE	—	—	*43,8*	46,5	45,2	**48,9**	—	—	47,4	**48,9**
23	BENTONIT, CHMIELNIK	*1,3*	10,5	10,5	**16,7**	14,0	11,9	8,5	14,6	10,5	10,2
24	BENTONIT, ANDRZEJÓWKA	—	—	12,2	**15,3**	*11,8*	12,1	—	—	12,1	**20,7**
25	MUŁEK WAP. SUCHOWOLA	—	—	*0*	0,4	0,5	1,3	—	—	0,7	**2,1**

jedną z niższych wartości dla tej frakcji, jednak przesącz przy przemywaniu osadu do analizy mineralogicznej był barwy kremowej i mętny, co może świadczyć o znacznie wyższej dyspersji frakcji koloidalnej niż w przypadku dyspergowania przez gotowanie ze szczawianem sodu. Podobnie żółty i nieprzezroczysty przesącz otrzymałam również przy przemywaniu próbki preparowanej sodą na zimno oraz obu próbek preparowanych NaOH (na zimno i z gotowaniem). Należy również zauważyć, że różnice w reagowaniu opisywanego bentonitu na poszczególne odczynniki były obserwowane makroskopowo już w czasie wykonywania analizy, np. stwierdziłam częściową koagulację w czasie sedymentacji zawiesiny gotowanej z amoniakiem i niegotowanej z NaOH i jednocześnie trwałe utrzymywanie się gęstej zawiesiny próbek gotowanych ze szczawianem sodu i NaOH.

Bentonit z Andrzejówki, jako wapnisty, był preparowany tylko szczawianem sodu, sodą i szkłem wodnym. Rozrzut wyników jest tu bardzo duży. Wyższe wartości dla frakcji ilastej otrzymano dla wszystkich próbek gotowanych. Stosunkowo niższą wartość frakcji ilastej wykazały obie próbki preparowane sodą, a maksymalne wartości: próbka gotowana ze szkłem wodnym i gotowana ze szczawianem sodu (ta ostatnia dała wynik analogiczny do wyniku bentonitu z Chmielnika).

Mułek wapienny z Suchowoli preparowano jedynie trzema stabilizatorami, stosowanymi zwykle do próbek wapnistych. Najwyższy stopień dyspersji wykazują próbki preparowane szkłem wodnym, których wartość frakcji 0,005÷0,002 mm wynosi 64,3 i 67,5%, podczas gdy kolejny najbliższy odpowiedni wynik próbki gotowanej z sodą wynosi 12,3%, gotowanej ze szczawianem sodu — 2,7%, a pozostałych z niegotowanych — 1,7 i 0,9%.

Obie próbki preparowane sodą i próbka gotowana ze szczawianem sodu mają ilościowo główną frakcję 0,01÷0,005 mm (wartości 65,2%, 52,1%, 62,5%). Próbka niegotowana ze szczawianem sodu wykazała wyraźną koagulację i całkowity brak frakcji $< 0{,}002$ mm, zaledwie ślad

rakcji 0,005÷0,002 mm, a podstawowa masa próbki jest rozłożona w przedziale wielkości 0,02÷0,005 mm. Zawartości frakcji $< 0{,}002$ mm otrzymywane przy różnych sposobach preparowania dla wszystkich próbek zostały zebrane na tab. 27. Wartości maksymalne dla każdej próbki oznaczono tłustym drukiem, wartości minimalne — kursywą.

Wnioski wynikające z porównania wyników są następujące:

1. Preparowanie amoniakiem ani na zimno, ani z gotowaniem nie daje wartości maksymalnych.
2. Wartości minimalne najczęściej są otrzymywane przy preparowaniu amoniakiem na zimno lub z gotowaniem oraz na zimno z sodą i na zimno ze szkłem wodnym.
3. Dla próbek węglanowych najlepsze wyniki otrzymuje się przy preparowaniu sodą z gotowaniem, co jest uzasadnione zmniejszeniem rozpuszczalności $CaCO_3$ i zredukowaniem ilości koagulujących jonów Ca w zawiesinie. Dobre wyniki daje tu również szkło wodne (z gotowaniem), natomiast niskie wartości były otrzymywane po stosowaniu szczawianu sodu na zimno.
4. Próbki zawierające znaczną zawartość hematytu lub hydrohematytu, jak glinka z Parszowa i ił nr 1 z Leska, wykazują wysokie zawartości frakcji $< 0{,}002$ mm po preparowaniu NaOH, niskie natomiast po NH_4OH.
5. Dla obu analizowanych bentonitów dobre wyniki były uzyskane przez gotowanie ze szczawianem sodu.
6. Wyższe wartości frakcji $< 0{,}002$ mm uzyskiwano na ogół dla próbek gotowanych. W niektórych wypadkach gotowanie usuwało koagulację występującą czasem w próbkach niegotowanych.

C. ANALIZY MINERALOGICZNE PRÓBEK PREPAROWANYCH CHEMICZNIE

Zagadnienie zmian strukturalnych w minerałach ilastych pod wpływem stabilizatorów bywało wielokrotnie poruszane w piśmiennictwie.

Jest faktem, że pod wpływem np. związków potasu, jak KCl, KOH (S. Caillère, S. Hennin, 1949) minerały grupy montmorylonitu zmieniają odległość podstawową z ok. 14 Å do ok. 10 Å, co odpowiada podstawowej odległości międzypłaszczyznowej minerałów hydromikowych. Kierunek tej przemiany potwierdza również zmiana krzywej DTA, zbliżonej przebiegiem po reakcji do krzywej illitu. Podobne wyniki otrzymali również M. M. Mortland, J. E. Gieseking (1951).

Znane są także przeobrażenia montmorylonitu w minerały chlorytowe (S. Caillère, S. Hennin, 1949) pod wpływem $MgCl_2$. Kaolin otrzymano również jako produkt działania $CaCl_2$, $Na_2Al_2O_4$ i $Al(NO_3)_2$, HCl lub NH_4OH na montmorylonit (S. Caillère, S. Hennin, 1947).

S. Caillère, S. Hennin, Z. Guennelon (1949) wykazali również możliwość przemiany miki w montmorylonit, przy czym przejście to może nastąpić przy reakcji z $MgCl_2$.

G. Nagelschmidt (1944) otrzymał wyniki reakcji minerałów hydromikowych z $CaCl_2$ świadczące o ich przemianie w montmorylonit.

Przeprowadzone przeze mnie badania nad wpływem jonów potasu na montmorylonit na podstawie bentonitów z obszaru Gór Świętokrzyskich

(z Chmielnika i Andrzejówki) wykazały łatwość przeobrażenia substancji montmorylonitowej w hydromikową pod wpływem jonów K^+ zarówno przy zastosowaniu gotowania, jak i na zimno, co ilustrują załączone rentgenogramy (tabl. II) i krzywa termiczna różnicowa (fig. 3).

Jednocześnie ze stwierdzeniem zmian strukturalnych (metodą rentgenograficzną i termiczną) zaznaczyły się w próbkach widoczne makroskopowo zmiany, polegające na pojawieniu się konsystencji piaszczystej, co jest zgodne z obserwacjami S. Caillère i S. Hennina (1949).

Badania moje, prowadzone w związku z analizą granulometryczną, miały na celu stwierdzenie, czy w warunkach przeprowadzania analizy mechanicznej metodą pipetową, tzn. w czasie preparowania próbek, sedymentacji i suszenia, przy zastosowaniu pospolicie używanych stabilizatorów w ich najczęściej podawanych stężeniach, lub również z gotowaniem, występują zmiany podobnego typu co opisane i czy użycie stabilizatorów na zimno lub z zastosowaniem gotowania powoduje zmiany w składzie mineralnym analizowanych próbek.

Badania oparłam głównie na metodzie rentgenograficznej. Badaniom tym po przeprowadzeniu analiz granulometrycznych poddano następujące próbki prawie monomineralne:

1) kaolin z Żarowa, 2) endelit z Ubny, 3) haloizyt z Ubny, 4) ił hydromikowy (illitowy) z Włoszczowic, 5) bentonit z Chmielnika, 6) ił hydrargilitowy z Psar.

Zdjęcia rentgenowskie wyszlamowanych próbek wykonałam w sposób opisany we wstępie, przy użyciu 5 wymienionych stabilizatorów stosowanych dla każdej próbki, raz na zimno i drugi raz z gotowaniem, co ogółem dało 10 sposobów preparowania.

Oprócz analizy rentgenograficznej, dla 2 próbek endelitu, 7 próbek bentonitu i 6 próbek iłu hydrargilitowego wykonałam analizę termiczną różnicową. Krzywe termiczne załączono na końcu tego rozdziału.

K a o l i n z Ż a r o w a. Otrzymane zdjęcia porównano z rentgenogramem wyszlamowanego kaolinitu z Żarowa niepreparowanego chemicznie. Zaobserwowane zmiany, widoczne na załączonych rentgenogramach, a występujące na wszystkich zdjęciach preparowanych próbek, mają ten sam charakter niezależnie od rodzaju użytego odczynnika i gotowania. Zmiany te polegają na uwydatnieniu tekstury krystalitów, przez wzmocnienie intensywności prążków odpowiadających płaszczyznom sieciowym 002, 003 itd. na warstwicy zerowej. Nie dają się natomiast zauważyć zmiany odległości międzypłaszczyznowych, zatem nie wystąpiła tu zmiana strukturalno-mineralogiczna. Z wystąpienia śladu tekstur można jedynie wnioskować o prawdopodobnym obsadzeniu przez zaadsorbowane jony płaszczyzn łupliwości podstawowej płytkowatych krystalitów kaolinitu. Oznaczenie ilościowe zaadsorbowanych jonów nie było możliwe. Okazało się bowiem, iż siły przyciągania adsorpcyjnego są tak słabe, że ilość zatrzymanych jonów maleje w miarę przemywania próbki wodą destylowaną. Wykonano bowiem zdjęcia spektralne kaolinitu niepreparowanego, kaolinitu preparowanego przez gotowanie z Na_2CO_3 i przemytego następnie do zaniku reakcji alkalicznej oraz tego samego preparowanego kaolinitu, przemywanego wodą destylowaną przez czas dłuższy i porównano intensywności względne linii Na (3302, 323 Å i 3302, 995 Å).

Natężenie linii odpowiadające względnej zawartości Na w próbce było najmniejsze w kaolinicie niepreparowanym, największe w kaolinicie preparowanym Na_2CO_3 i przemywanym tylko do zaniku reakcji alkalicznej, a średnie — w kaolinicie preparowanym i dłużej przemywanym, co świadczy z jednej strony o adsorpcji jonów Na ze stabilizatora, a z drugiej — o łatwości uwolnienia jonów zaadsorbowanych na powierzchni krystalitów kaolinitu.

Endelit z Ubny. Rentgenogramy próbek preparowanych po zwykłym przebiegu analizy, a więc i po wysuszeniu do stałej wagi w temp. 105°C dla obliczenia ciężaru próbki, wykazują zasadniczą zmianę, polegającą na braku refleksu podstawowego około 10 Å i pojawieniu się refleksu około 7,20 Å, co świadczy o przemianie endelitu w haloizyt, jak to ilustrują załączone rentgenogramy (tabl. II) i krzywe termiczne różnicowe (fig. 3, A i B).

Przemiana endelitu w haloizyt nie jest jednak spowodowana działaniem stabilizatorów, ale suszeniem, gdyż endelit w temp. około 50°C traci wodę międzysieciową i przechodzi w haloizyt, co jest reakcją nieodwracalną i połączoną z rozwinięciem rurkowatych krystalitów endelitu na płytki haloizytu.

Skutki odwodnienia endelitu w czasie suszenia po analizie mogą mieć jednak duże znaczenie dla wyników analizy granulometrycznej, gdyż następuje tu znaczna strata wagowa. Przy ciężarze cząsteczkowym haloizytu, wynoszącym 258 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) i ciężarze cząsteczkowym endelitu równym 294, w wypadku frakcji czystego endelitu otrzymuje się jedynie $\frac{258}{294} \cdot 100\% = 87{,}7\%$ rzeczywistej wagi frakcji, czyli błąd wynosi tu aż 12,3%.

W celu stwierdzenia wpływu stabilizatorów na strukturę endelitu, próbki preparowano w zwykły sposób powtórnie, susząc je następnie na sączkach w temp. pokojowej. Jak wykazują załączone rentgenogramy (*a* — endelitu niepreparowanego i *b* — endelitu gotowanego ze szczawianem sodu), żadne zmiany strukturalne nie są widoczne. Nie ma ich również na żadnym rentgenogramie pozostałych próbek endelitu preparowanych przy użyciu innych stabilizatorów (tabl. II).

Haloizyt z Ubny. Rentgenogramy wszystkich próbek preparowanych nie różnią się od rentgenogramu próbki surowej, co jest widoczne na przykładowych rentgenogramach haloizytu niepreparowanego oraz haloizytu gotowanego z NH_4OH (tabl. II). Próbka haloizytu z powodu niewystarczającej ilości nie była poddana analizie granulometrycznej, a jedynie preparowana chemicznie w małych porcjach do analiz mineralogicznych z zachowaniem warunków czasu, temperatury, stężenia stabilizatorów występujących przy analizie granulometrycznej.

Ił hydromikowy (illitowy) z Włoszczowic nie wykazał żadnych zmian odległości międzypłaszczyznowych na rentgenogramach próbek preparowanych chemicznie w porównaniu z rentgenogramem próbki niepreparowanej.

Bentonit montmorylonitowy z Chmielnika również nie wykazał na rentgenogramach preparowanych próbek żadnych zmian w odległościach międzypłaszczyznowych w granicach możliwości pomiarowych, ani we względnym natężeniu poszczególnych refleksów. Zwraca

natomiast uwagę większa intensywność refleksów w porównaniu z próbką niepreparowaną na zdjęciach rentgenowskich wykonanych w tych samych warunkach. Wydaje się to zjawiskiem zrozumiałym przy założeniu wielokrotnie silniejszej adsorpcji powierzchniowej bez uprzywilejo-

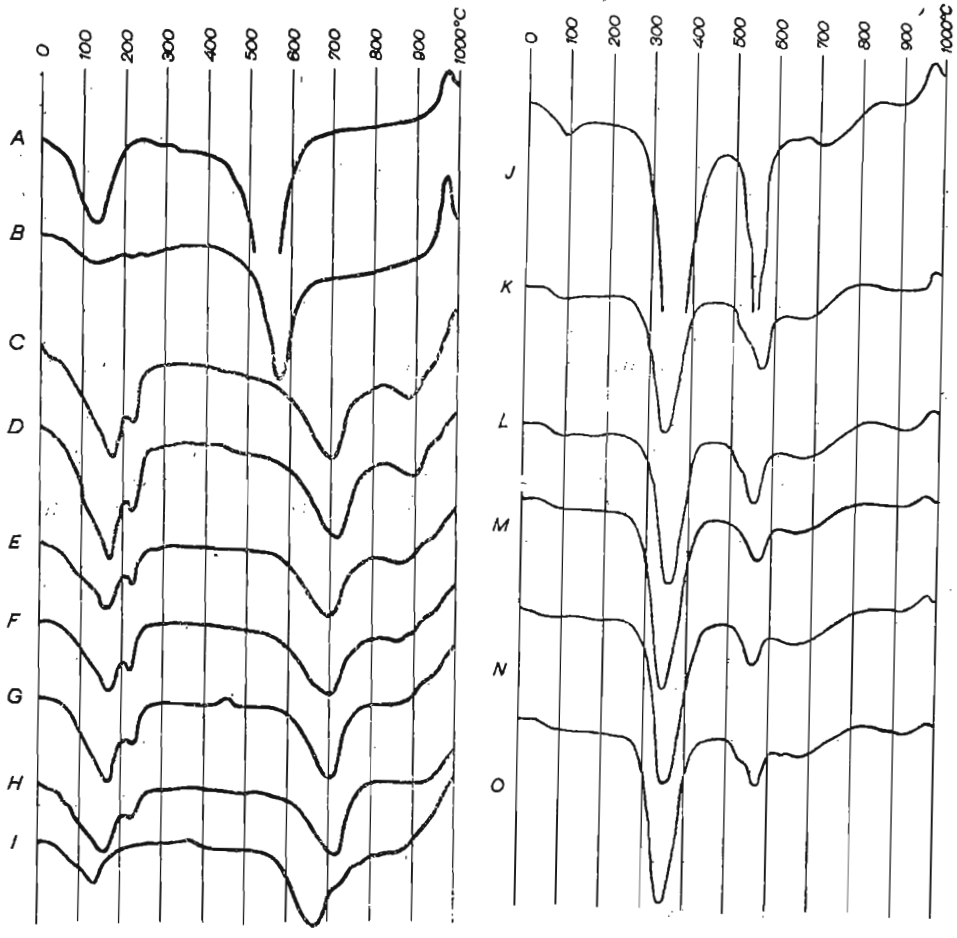


Fig. 3. Krzywe termiczne różnicowe próbek preparowanych chemicznie
Differential thermal curves of chemically prepared samples

A — endelit surowy, B — endelit + soda, niegotowany, suszony, w temp. 105°C, C — bentonit surowy (nie preparowany), D — bentonit + NH_4OH, niegotowany, E — bentonit + + NH_4OH, gotowany, F — bentonit + szczawian sodu, niegotowany, G — bentonit + + szczawian sodu, gotowany H — bentonit + soda, niegotowany, I — bentonit wykazujący przejście w hydromikę pod wpływem 2nKOH (bez gotowania, w czasie 8 tygodni), J — ił hydrargilitowy surowy (nie preparowany), K — ił hydrargilitowy + NH_4OH, niegotowany, L — ił hydrargilitowy + NH_4OH, gotowany, M — ił hydrargilitowy + szczawian sodu, niegotowany, N — ił hydrargilitowy + szczawian sodu, gotowany, O — ił hydrargilitowy + soda, niegotowany

A — crude endellite, B — endellite + soda, non boiled, dried in temp. 105°C, C — crude bentonite (non prepared), D — bentonite + NH_4OH, non boiled, E — bentonite + natrium oxalate, non boiled, G — bentonite + natrium oxalate, boiled, H — bentonite + soda, non boiled, I — bentonite, which indicates transition to hydromica under influence of 2n KOH(without boiling, during 8 weeks), J — crude hydrargillite clay (non prepared), K — hydrargillite clay + NH_4OH, non boiled, L — hydrargillite clay + NH_4OH, boiled, M — hydrargillite clay + natrium oxalate, boiled, O — hydrargillite clay + + soda, non boiled

wania żadnej płaszczyzny (w przeciwieństwie do kaolinitu) i przyjęciu możliwości adsorpcji międzysieciowej. Analiza termiczna różnicowa próbek preparowanych stabilizatorami do analizy granulometrycznej nie wykazała zmian wykraczających poza granice wahań aparatury. Wyróżnia się natomiast próbka tej samej skały poddana działaniu 2*n* KOH (tabl. II).

Ił hydrargilitowy (z domieszką haloizytu) z Psar. Substancja hydrargilitowa wykazała ogólne znaczne osłabienie refleksów na rentgenogramach w porównaniu z próbką niepreparowaną chemicznie, przy zachowaniu tych samych warunków zdjęć. W pewnych wypadkach należało powtórnie wykonać zdjęcia rentgenowskie z nowego preparatu grubszej frakcji, np. przy próbkach preparowanych NaOH, ponieważ na zdjęciu otrzymywano ledwie widoczne zarysy prążków, które zwykle na rentgenogramach hydrargilitu są ostre i wyraźne. Mogłoby to świadczyć o częściowym rozpuszczeniu, a następnie wytrącaniu się w formie bezpostaciowej wodorotlenku glinu, przy czym prawdopodobnie silniej atakowane są frakcje najdrobniejsze, co jest zgodne z obserwacjami S. Thugutta (1935).

Załączone krzywe termiczne różnicowe próbki (fig. 3) nie wykazują jednak żadnych zasadniczych zmian strukturalnych, typu otrzymanych przez L. Erdeya i F. Paulika (1955). Zmniejszenie efektu w temp. 500÷600°C (efekt haloizytu) pochodzi od mniejszej zawartości tego minerału w analizowanej frakcji w stosunku do próbki surowej.

WNIOSKI

Na podstawie opisanych wyników analiz i ich interpretacji można stwierdzić, że w podanych warunkach stężenia, czasu i temperatury, użycie do analizy granulometrycznej wymienionych stabilizatorów nie powoduje zasadniczych zmian strukturalnych w analizowaniu substancji ilastej. Przyczynia się do tego, jak można przypuszczać, stosowanie małych stężeń, np. 0,15% amoniaku, 0,05% Na_2CO_3 lub NaOH w kroplach (do wystąpienia reakcji alkalicznej). W badaniach mających na celu dokonywanie przemian mineralnych stosowane są zwykle stężenia roztworu soli normalne lub dwunormalne. Niewątpliwie ma tu znaczenie również stosunkowo krótki przy analizie granulometrycznej (2÷3 dni) czas nasycenia roztworem substancji ilastej. Wprawdzie S. Caillère i S. Hennin (1949) otrzymywali taki sam produkt przemiany montmorylonitu po 5 minutach jak po trzech dniach, to jednak wydaje mi się, że zasada eliminująca czynnik czasu z reakcji przemian mineralnych miałaby zakres ograniczony tylko do pewnych minerałów wyjściowych i dużych stężeń ściśle określonych soli.

Wydaje się, że istotny jest tu również wpływ temperatury. W toku mojej pracy okazało się, że gotowanie próbki w ciągu jednej godziny ze stabilizatorem nie potęguje w sposób widoczny wpływu stabilizatora na strukturę substancji ilastej. Jest to prawdopodobnie z jednej strony wynik krótkotrwałości gotowania, a z drugiej — małego stężenia soli w gotowanej zawiesinie. Ogólnie jednak gotowanie ma znaczenie. S. Caillère i S. Hennin (1949) przeprowadzając montmorylonit w hydromikę stosowali kilkakrotnie kilkugodzinne gotowanie w KOH, stwierdzając, że w niskiej temperaturze zjawisko przemiany nie zachodzi. Moje badania

nad bentonitami z Chmielnika i z Andrzejówki dowiodły jednak, że ta reakcja przebiega również na zimno, ale w czasie znacznie dłuższym (rzędu tygodni).

Badania S. Thugutta (1935) nad wpływem NaOH na kaolinit i haloizyt dowiodły, że minerały te, stosunkowo odporne na wpływy chemiczne (szczególnie kaolinity), po dłuższym czasie jednak (rzędu 100 godzin), w temp. ponad 200°C i przy znacznych stężeniach NaOH reagują i całkowicie zmieniają się, tworząc tzw. lembergit i inne glinokrzemiany sodowe, co dowodzi możliwości przemian tych minerałów w wyniku reakcji z odczynnikami używanymi jako stabilizatory, jednak w warunkach dłuższego czasu, wyższej temperatury i dużego stężenia odczynnika chemicznego.

Ogólnie można powiedzieć, że przy stosowaniu małych stężeń użytych w niniejszej pracy stabilizatorów i w zwykłym czasie preparowania (na zimno lub z gotowaniem) i przeprowadzania analizy pipetowej, zasadnicze zmiany mineralno-strukturalne nie zachodzą. Nie znaczy to jednak, że nie występują tu żadne zmiany chemiczne. Zachodzi tu bowiem:

1. Wymiana jonowa i adsorpcja powierzchniowa jonów na powierzchni cząstek ilastych.

2. Prawdopodobnie występuje koagulacja i strącanie się cząstek naładowanych dodatnio, a więc istotnych nieraz domieszek, jak wodorotleniki żelaza i glinu.

3. W czasie suszenia w temp. 105°C frakcji pobranych pipetą i pozostałości zawiesiny z cylindra występuje odwodnienie niektórych minerałów uwodnionych, jak endelit lub wysoko uwodnione wodorotlenki żelaza, co powoduje bardzo znaczne błędy w wynikach ilościowych analizy granulometrycznej (około 12% względnej zawartości frakcji endelitowej oraz zbyt wysokie zawartości frakcji nie zawierającej wodorotlenków żelaza w próbkach z tymi domieszkami).

4. Przy porównywaniu wyników otrzymywanych dla tej samej próbki przy preparowaniu różnymi stabilizatorami na zimno i z gotowaniem można zaobserwować pewne prawidłowości wynikające z odmiennego reagowania różnych próbek na stabilizatory w zależności od swego składu mineralnego. Wnioski dotyczące porównania wyników analiz granulometrycznych zostały omówione w rozdziale poprzednim.

5. Możliwy jest również błąd w wynikach ilościowych spowodowany różnicą adsorpcji stabilizatora przez frakcję skały o różnym składzie mineralnym, np. o frakcjach kwarcowej i ilastej, podczas gdy w praktyce możliwe jest jedynie uwzględnienie średniej zawartości stabilizatora.

6. Preparowanie skał węglanowych rozcieńczonym HCl w celu usunięcia $CaCO_3$, często zalecane w piśmiennictwie (N. J. Gorbunow, 1950; J. D. Siedlecki, 1945; 1955; M. P. Łysenko, 1949 i inni), nie wpływa zasadniczo na struktury minerałów ilastych. Metoda ta nie wydaje się jednak właściwa, ponieważ powoduje usunięcie istotnego składnika skały wpływającego na jej skład granulometryczny.

Ponadto HCl powoduje częściową, ale być może nieodwracalną koagulację skały, wpływając w ten sposób na wynik analizy.

Należy tu jeszcze zwrócić uwagę na mało dotychczas poznany wpływ substancji organicznych zawartych w skałach ilastych na procesy w nich zachodzące. Należy także uwzględnić wpływ innych domieszek w postaci elektrolitów i dodatnio naładowanych wodorotlenków żelaza i glinu.

Poważne znaczenie dla wyników analizy granulometrycznej ma również metoda analityczna. Zalety i braki poszczególnych metod i porównanie wyników otrzymanych dla tych samych próbek przy użyciu różnych metod były w literaturze wielokrotnie dyskutowane (np. B. Dorzański, 1958; A. F. Makarowa, J. N. Płatowa, 1953; L. Staniewicz, 1953). Ogólnie więc można stwierdzić, że wyniki analizy granulometrycznej są wypadkową działania bardzo wielu czynników i nie pozostają w prostej zależności od sposobu preparowania i metody analitycznej.

Zakład Petrografii i Geochemii I.G.
Nadesłano dnia 4 sierpnia 1960 r.

PIŚMIENNICTWO

ALEXANDER L. T., FAUST G. T., HENDRICKS S. B., INSLEY H., MC MURDIE H. F. (1943) — Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. Amer. Min., **28**, p. 1—18. Menasha.

AMES L. L., SAND L. B. (1958) — Factors effecting maximum hydrothermal stability in montmorillonites. Amer. Min., **43**, p. 641—648. Menasha.

BARSHAD I. (1950) — The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice. Amer. Min., **35**, p. 225—238. Menasha.

BATES T., HILDEBRAND F., SWINEFORD A. (1950) — Morphology and structure of endellite and halloysite. Amer. Min., **35**, p. 463—484. Menasha.

BECK C. W. (1950*a*) — Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. Amer. Min., **35**, p. 985—1013. Menasha.

BECK C. W. (1950*b*) — An amplifier for differential thermal analysis. Amer. Min., **35**, p. 508—524. Menasha.

BERTRAM G. E. (1953) — Badanie gruntów w laboratoriach polowych PWT. Warszawa.

BIELECKI J., CZECHOWICZ J., KOWALSKI M. (1909) — Glinki ogniotrwałe Królestwa Polskiego. Chemik Polski, **9**, p. 73—80, nr 4, p. 101—102, nr 5. Wyd. Geol. Warszawa.

BOBROWSKI S. (1934) — Sprawozdanie z badań nad warunkami występowania i zasobami glinek ogniotrwałych w Baranowie pod Suchedniowem i ok. Parszowa nad Kamienną. Posiedz. nauk. Państw. Inst. Geol., **38**, p. 36. Warszawa.

BRADLEY W. F. (1945) — Diagnostic criteria for clay minerals. Amer. Min., **30**, p. 704—713. Menasha.

БРИНДЛИ Г. В. (1955) — Сборник статей. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. Изд. Иностр. Лит. Москва.

BRINDLEY G. W., ROBINSON K. (1948) — The structure of metahalloysite, an example of a random layer lattice. Min. Mag., **28**, nr 203, p. 393—406. London.

BYSTRÖM A. M. (1956) — Mineralogy of the Ordovician bentonite beds at Kinnekulle, Sweden. Sver. Geol. Unders., **48**, [C], nr 540. Stockholm.

CAILLÈRE S., HENNIN S. (1947) — Formation d'une phyllite du type kaolinique par traitement d'une montmorillonite. C. R. Acad. Sci., **224**, p. 53—55. Paris.

CAILLÈRE S., HENNIN S. (1949*a*) — Experimental formation of chlorites from montmorillonite. Min. Mag., **28**, nr 205, p. 612—620. London.

CAILLÈRE S., HENNIN S. (1949*b*) — Transformation of minerals of the montmorillonite family into 10 Å micas. Min. Mag., **28**, p. 606—611. London.

CAILLÈRE S., HENNIN S., GUENNELON R. (1949) — Transformation expérimentale de mica en divers types de minéraux argilleux par séparation des feuillets. C. R. Acad. Sci, **228**, p. 1741—1742. Paris.

CAILLÈRE S., HENNIN S., MERIAUX S. (1948) — Transformation expérimentale d'une montmorillonite en une phyllite 10 Å type illite. C. R. Acad. Sci., **226**, p. 680—681. Paris.

CHROBAK L. (1956) — Badania rentgenograficzne folerytów z Nowej Rudy. Biul. Inst. Geol., **103**, p. 39—49. Warszawa.

CUTHBERT F. L., ROWLAND R. A. (1947) — Differential thermal analysis of some carbonate minerals. Amer. Min., **32**, p. 111—116. Menasha.

CZARNOCKI J. (1958) — Orzeczenie w sprawie bentonitu pod Chmielnikiem. Pr. Inst. Geol., **5**, p. 70—71. Warszawa.

DOBRZAŃSKI B. (1958) — Ustalenie metodyki oznaczania składu mechanicznego gleb. Roczniki Glebozn. Dodatek do t. 7, p. 13—23. Kraków.

DOKTOROWICZ-HREBNICKI S. (1934) — Sprawozdanie z badań złóż glinek ogniotrwałych okolic Mierzęcic., Posiedz. nauk. Państw. Inst. Geol., nr 38, p. 37—38. Warszawa.

ERDEY L., PAULIK F. (1955) — Thermische Untersuchung von Niederschlägen. II Aluminiumhydroxydniederschläge. Acta chimica Acad. Sci. Hungaricae, **7**, p. 45—56, fasc. 1—2. Budapest.

MAC EWAN D. M. C. (1947) — The nomenclature of the halloysite minerals. Min. Mag., **28**, p. 36—44, nr 196. London.

FAUST G. T. (1955) — The endellite — halloysite nomenclature. Amer. Min., **40**, p. 1110—1116. Menasha.

FÖLDVARI — VOGL M. (1958) — The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta geol. Acad. Sci. Hungaricae, **5**, p. 1—102, fasc. 1, Budapest.

GAWEŁ A. (1928*a*) — Sprawozdanie tymczasowe z badań geologicznych wykonanych w lecie 1927 r. w okolicy Sanoka. Posiedz. nauk. Państw. Inst. Geol., nr 21, p. 12—15. Warszawa.

GAWEŁ A. (1928*b*) — Über die chemisch-mineralogische Zusammensetzung roter und grüner eozäner Schiefertone des Ostkarpaten. Bull. Intern. Acad. Pol. [A], p. 528—540. Kraków.

ГОРБУНОВ Н. И. (1950) — Методика разделения почв и глин на фракции для рентгенографического и термографического изучения. Почвовед., № 7, стр. 431—435. Москва.

GÖRLICH E. (1957) — Chemia krzemianów. Wyd. Geol. Warszawa.

GRIM R. E. (1947) — Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals. Amer. Min., **32**, p. 493—501. Menasha.

ГРИМ Р. Е. (1956) — Минералогия глин. Изд. Иностр. Лит. Москва.

GRIM R. E., BRADLEY W. F. (1948) — Rehydration and dehydration of the clay minerals. Amer. Min., **33**, p. 50—59. Menasha.

GRIM R. E., ROWLAND R. A. (1942) — Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. Amer. Min., **27**, p. 746—761. Menasha.

JUST J. (1948) — Produkcja wyrobów szamotowych z mas półsuchych (wyniki badań). Biul. Przem. Mat. ogniotr., nr 78, p. 203—221. Gliwice.

KAMIEŃSKI M., HANS H. (1937) — O glinach ogniotrwałych z Parszowa koło Wąchocka. Przem. chem., 21, p. 301—307. Warszawa.

KAMIEŃSKI M. (1946) — Skały użyteczne Dolnego i Górnego Śląska. Inst. Śląski, pp. 40. Katowice.

KERR P. F., KULP J. L. (1948) — Multiple differential thermal analysis. Amer. Min., 33, p. 389—419. Menasha.

KOŁOMIEŃSKI N. W. (1955) — Geologia inżynierska Wyd. Geol. Warszawa.

KONARZEWSKI J., LATUSEK M. (1948) — Wpływ elektrolitów dodawanych do wody zarobowej na własności masy plastycznej. Biul. Przem. Mat. ogniotr., nr 7—8, p. 187—191. Gliwice.

KRUMBEIN W. C., PETTIJOHN F. J. (1938) — Manual of sedimentary petrography. London.

КУАДЖЕ М. Й. (1955) — Материалы по составу, строению и свойствам минералов каолинитово-галлуазитовой группы. Тр. Мин. Муз., вып. 7, стр. 83—98. Москва.

KUHL J. (1929) — Kilka spostrzeżeń o utworach trzeciorzędowych i młodszych w okolicach Tarnobrzegu. Spraw. Kom. fizjogr. Pol. Akad. Umiej., 63, p. 233—239. Kraków.

KUHL J. (1933*a*) — Glinki boksytowe z Najdziszowa i złoża haloizytu z Mierzęcic (północne okolice Zagłębia Dąbrowskiego). Arch. min., 9, p. 105—115. Warszawa.

KUHL J. (1933*b*) — Zarys budowy geologicznej złóż soli kamiennej w Bochni i Wieliczce. Prz. górn.-hutn., 25, p. 9—27. Katowice.

KULP J. L., KENT P., KERR P. F. (1951) — Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals. Amer. Min., 36, p. 643—670. Menasha.

KULP J. L., TRITES A. F. (1951) — Differential thermal analysis of natural hydrous oxides. Amer. Min., 36, p. 23—44. Menasha.

LANGIER-KUŹNIAROWA A. (1957*a*) — Badania geotechniczne plioceńskich skał ilastych z wiercenia w Warszawie. Kwart. geol., 1, p. 177—191, nr 1. Warszawa.

LANGIER-KUŹNIAROWA A. (1957*b*) — Analiza petrograficzna iłów pstrych z rejonu Sanok — Lesko (Maszynopis). Arch. Inst. Geol. Warszawa.

LANGIER-KUŹNIAROWA A. (1958) — O beidelitowych iłach tortońskich podkarpackiej formacji solnej. Kwart. geol., 2, p. 287—310, nr 2. Warszawa.

MACKENZIE R. C. (1957) — The differential thermal investigation of clays. London.

MACKENZIE R. C., FARQUHARISON K. R. (1953) — Standarisation of differential thermal analysis technique. Comité intern. pour l'étude des argiles. C. R. de la dix-neuvième session, Alger, 1952, Fasc. 18, p. 183—200. Alger.

MACKENZIE R. C., MILNE A. A. (1953) — The effect of grinding on mica — I muscowite. Min. Mag., 30, p. 178—185, nr 222. London.

MACKENZIE R. C., WALKER G. F., HART R. (1949) — On illite in decomposed granite at Ballater (Aberdeenshire), Min. Mag., 28, p. 704—713, nr 206. London.

МАКАРОВА А. Ф., ПЛАТОВА И. Н. (1953) — Сравнительное изучение пипет-метода и ареометрического метода механического анализа почв. Почвовед., № 5, стр. 55—66. Москва.

MATHIEU-SICAUD A., MERING J., PERRIN-BONNET I. (1951) — Étude en microscope électronique de la montmorillonite et de l'halloisite saturées par différents cations. Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 74, p. 439—456.

МИХЕЕВ В. И. (1957) — Рентгенометрический определитель минералов. Москва. Госгеолтехиздат. Москва.

MORTLAND M. M., GIESEKING J. E. (1951) — Influence of the silicate ion on potassium fixation. Soil Sci., **71**, p. 381—385.

MUSIEROWICZ A. (1949) — Skład mechaniczny gleb i metody analizy mechanicznej. Państw. Inst. Wyd. Rol. i Leśnych. Warszawa.

NAGELSCHMIDT G. (1938) — On the atomic arrangement and variability of the members of the montmorillonite group. Min. Mag., **25**, p. 140—155, nr 162. London.

NAGELSCHMIDT G., HICKS D. (1943) — The mica of certain coal-measure shales in South Wales. Min. Mag., **26**, nr 180, p. 297—303. London.

NAGELSCHMIDT G. (1944) — X-ray diffraction experiments on illite and bravaisite. Min. Mag., **27**, p. 59—61, nr 187. London.

NUTTING P. G. (1943) — The action of some aqueous solutions on clays of the montmorillonite group. Geol. Surv. Prof. Pap. nr 197, [F], p. 219—233. Washington.

PRIKŁOŃSKI W. A. (1955) — Gruntoznawstwo. Wyd. Geol. Warszawa.

PRZYBORA W. (1957) — Rentgenostrukturalne metody identyfikacji minerałów i skał. Wyd. Geol. Warszawa.

РАТЕЕВ М. А. (1958) — Применение метода органических красителей — спектрофотометрического анализа — к исследованию глинистых пород. Вопросы минералогии осадочных образований. Изд. Львов. Гос. Унив. Книга 5, стр. 3—46. Львов.

ROSS C. S., KERR P. F. (1931) — The kaolin minerals. Geol. Surv. Prof. Pap., nr 165, p. 151—176. Washington.

ROSSIŃSKI B. (1952) — Mechanika gruntów. PWN. Poznań.

ROZENBERG S. (1949) — Techniczne własności glin w świetle poglądów kolloidalno-chemicznych. Biul. Przem. Mat. ogniotr., nr 1—3, p. 16—23. Gliwice.

СЕДЛЕЦКИЙ И. Д. (1945) — Коллоидно-дисперсная минералогия. Издат. Акад. Наук СССР. Москва.

СЕДЛЕЦКИЙ И. Д. (1955) — Методы определения коллоидно-дисперсных минералов. Изд. Киев. Гос. Унив. им. Т. Шевченко. Киев.

SMULIKOWSKI K. (1955) — Minerały skałotwórcze. Wyd. Geol. Warszawa.

SOHN J. S., PEECH M. (1958) — Retention and fixation of ammonia by soils. Soil Sci., **85**, p. 1—9, nr 1.

STANIEWICZ L. (1953) — Ujednolicenie metod oznaczania składu mechanicznego gleby. Referaty Metodyczne Zjazdu Naukowego PTG w Lublinie.

ШКАБАРА М. Н., КОСТЮКЕВИЧ З. В. (1952) — К методике определения механического (элементарного) состава осадочных пород. Докл. Акад. Наук СССР, **83**, стр. 907—910, № 6. Москва.

THUGUTT S. (1935) — O pewnych reakcjach kaolinu i haloizytu. Arch. min., **11**, p. 122—131. Warszawa.

TOKARSKI Z. (1951) — Podstawowe wiadomości z ceramiki. PWT. Katowice.

VENDL A., TAKÁTS T., FÖLDVÁRI A. (1935) — Studien über den Loess der Umgebung von Budapest. N. Jb. Min., **69**, [A], B—B, p. 117—162. Stuttgart.

WALKER G. F. (1949) — Distinction of vermiculite, chlorite and montmorillonite in clays. Nature, **164**, p. 577—578.

WIEDIENIEJEWA N. E., WIKUŁOWA M. F. (1954) — Metoda badania minerałów ilastych za pomocą barwników i jej zastosowanie w litologii. Wyd. Geol. Warszawa.

ВИКУЛОВА М. Ф. (1957) — Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. Госгеолтехиздат. Москва.

WIŁUN Z. (1947) — Gruntoznawstwo drogowe. ITB. Warszawa.

Анна ЛЯНГЕР-КУЗЬНЯРОВА

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ГЛИНИСТОЕ ВЕЩЕСТВО В ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Резюме

Так как результаты гранулометрических анализов имеют всеобщее практическое применение, то вопрос подбора соответствующего аналитического метода и способа приготовления образцов к анализу представляет основное значение как для некоторых теоретических петрографических и геологических проблем, так и для основной практики грунтоведения, гидрогеологии, почвоведения и керамики.

Работа касается вопроса влияния химических реактивов повсюду употребляемых в лабораториях грунтоведения и в некоторых петрографических при препарировании глинистых пород для избежания коагулляции суспенсии во время гранулометрического анализа. Работа на эту тему предпринята в связи с высказываниями в старой и новой петрографической литературе о возможных минерально-структурных изменениях, которые могут возникать в глинистом веществе под действием химических реактивов а в особенности при кипячении с этими реактивами.

Для экспериментальных работ было взято 25 образцов пород из месторождений ПНР; подобранных таким образом, чтобы они представляли основные, почти мономинеральные и типичные смешанные глинистые породы, содержащие $CaCO_3$ и бескарбонатные. Для каждого образца выполнен петрографический анализ (микроскопический, красильной, термический, рентгенографический) с целью возможно точной идентификации вещества предназначенного к дальнейшим исследованиям.

Образцы подвергались гранулометрическому анализу после препарирования каждого образца разными стабилизаторами (каждым из них два раза — в холодном виде и с кипячением). Употреблялись следующие стабилизаторы: аммиак, щавелевокислый натрий, углекислый натрий, едкий натрий и жидкое натриевое стекло.

Всего исполнено 202 пипетовых анализов на 24 образцах, а также ряд рентгенографических и термических анализов, с целью проверки не происходят ли структурно-минеральные изменения в условиях обработки (препарирования) всеобще употребляемыми стабилизаторами при их типичной концентрации, в холодном виде и с кипячением в течении одного часа.

Эти исследования проведено на 6 образцах почти мономинеральных: 1) каолин из Жарова, 2) галлуазит из Убны, 3) метагаллуазит из Убны, 4) иллитовая глина из Влощовиц, 5) монтмориллонитовый бентонит из Хмельника, 6) гидраргиллитовая глина из Псар.

Полученные результаты анализов, их интерпретация и выводы: на основании результатов анализов констатируется, что при данной концентрации, времени и температуре применение в гранулометрических анализах упомянутых стабилизаторов не вызывает основных структурных изменений в анализированном глинистом веществе. Тут вероятно происходит:

1. Обмен ионов и поверхностная адсорбция ионов на поверхности глинистых частиц.

2. Коагуляция и осаждение частиц с положительным зарядом, т. е. неоднократно существенных примесей, таких как гидроокиси железа и алюминия.

3. В результате сушки в температуре 105°C фракций взятых пипеткой и остатков в цилиндре происходит дегидратация некоторых гидратизированных минералов, таких как галлуазит или высоко гидратизированных гидроокисей железа, что вызывает возникновение значительных ошибок в количественных результатах гранулометрического анализа.

4. Также возможна ошибка в количественных результатах вызванная разной адсорбцией стабилизатора фракциями глинистой породы смешанного минерального состава.

Anna LANGIER-KUŹNIAROWA

EFFECT OF STABILIZERS UPON CLAY SUBSTANCES IN GRANULOMETRIC ANALYSIS

Summary

Whereas in present-day conditions granulometric analyses are in common use, the question of a suitable method of analyzing samples and an of appropriate manner of preparing samples for this analysis is of considerable importance not only for elucidating certain theoretical problems of petrographical and geological nature, but likewise for fundamental praxis in soil of science hydrology, pedology and ceramics.

The present paper deals with the influence exerted by chemical agents commonly used in soil laboratories and, sometimes too, in petrographic laboratories for preparing clay rock samples, in order to prevent coagulation of the suspension while analyzing the muddy substance. This subject has been taken up in view of misgivings put forth with regard to the possibility of mineral-structural changes which might have been caused in the clay substance by the admixture of chemical reagents and, especially, by boiling samples with chemical reagents thus added.

For my experiments I utilized 25 samples of Polish rocks selected in such manner as to represent fundamental, almost monomineral, yet typical mixed types of clay rocks, both carbonate and non-carbonate. For each sample I carried out

a petrographical analysis (microscope examination, colour test, thermal and X-ray investigation), in order to identify with highest possible accuracy the substance to be used form further examinations.

Subsequently, these samples were subjected to a granulometric analysis by the pipette method, preparing each sample with various stabilizers, each one by two methods: cold, and by boiling. I utilized the following stabilizers: ammonia, sodium oxalate, sodium carbonate, sodium hydroxide and sodium silicate (water glass).

Altogether I carried out 202 pipette analyses on 24 samples. I also made a number of X-ray analyses and thermal tests, previously submitting the samples to various kinds of preparations for the granulometric analysis. I thus intended to determine whether, due to the use of commonly used stabilizers, structural-mineral alterations are taking place in typical concentrations, in typical periods of action and typical temperatures, and when preparing the samples cold or with 1 hour's boiling.

To these examination I submitted the following, almost monomineral, six rock samples: 1) kaolin from Żarów, 2) endellite from Ubna, 3) halloysite from Ubna, 4) illite clay from Włoszczowice, 5) montmorillonite bentonite from Chmielnik, 6) hydrargillite clay from Psary.

The results I obtained, and the conclusions drawn thereof, are as follows:

It may be assumed from the analytical results that, with given concentration, time of action, and temperature, the use of the above mentioned stabilizers for the granulometric analysis does not cause any fundamental textural changes in the analyzed clay substance. Probably we are dealing here with:

1. an ion exchange and a surface adsorption of ions upon the surface of the clay particles,

2. coagulation and precipitation of the positively charged particles, thus of frequently essential admixtures, such as iron and aluminium hydroxides,

3. a dehydration of some of the hydrated minerals, such as endellite or strongly hydrated iron oxides, caused by drying at 105°C the fractions seized by the pipette, and the residues left in the cylinder; this in turn leads to considerable errors in the quantitative results of the granulometric analysis,

4. there is also a possibility of an error in quantitative results, caused by differences in adsorption of stabilizer by rock fraction with differing mineral composition.

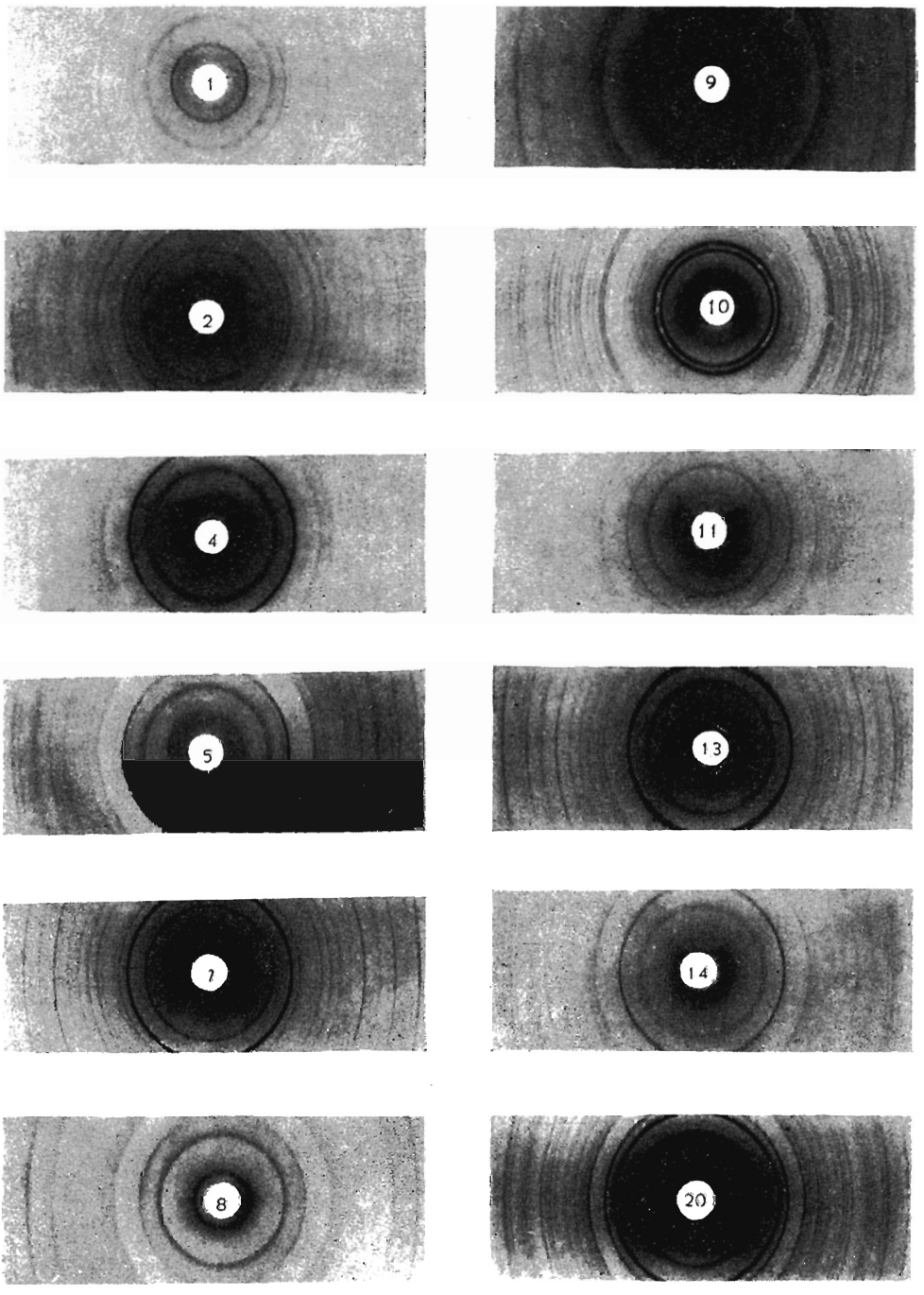
TABLICA I

Rentgenogramy analizowanych próbek
Roentgenogramms of analyzed samples

1 — kaolin z Żarowa, 2 — kaolin z Maleszowa, 4 — kaolin z Babiny, 5 — glinka z Parszowa, 7 — mułek z Ćmielowa, 8 — endelit z Ubny, 9 — haloizyt z Ubny, 10 — il hydrargilitowy z Psar, 11 — il z Włoszczowic, 13 — il z Pątnowa, 14 — il z Leska (nr 1), 20 — il z Kosocic (130 m)

1 — kaolin from Żarów, 2 — kaolin from Maleszów, 4 — kaolin from Babina, 5 — clay from Parszów, 7 — silt from Ćmielów, 8 — endellite from Ubna, 9 — halloysite from Ubna, 10 — hydrargillite clay from Psary, 11 — clay from Włoszczowice, 13 — clay from Pątnów, 14 — clay from Lesko (nr 1), 20 — clay from Kosocice (130 m.)

TABLICA I



Anna LANGIER-KUŹNIAROWA — Wpływ stabilizatorów na substancję ilastą w analizie granulometrycznej

TABLICA II

Rentgenogramy analizowanych próbek
Roentgenogramms of analyzed samples

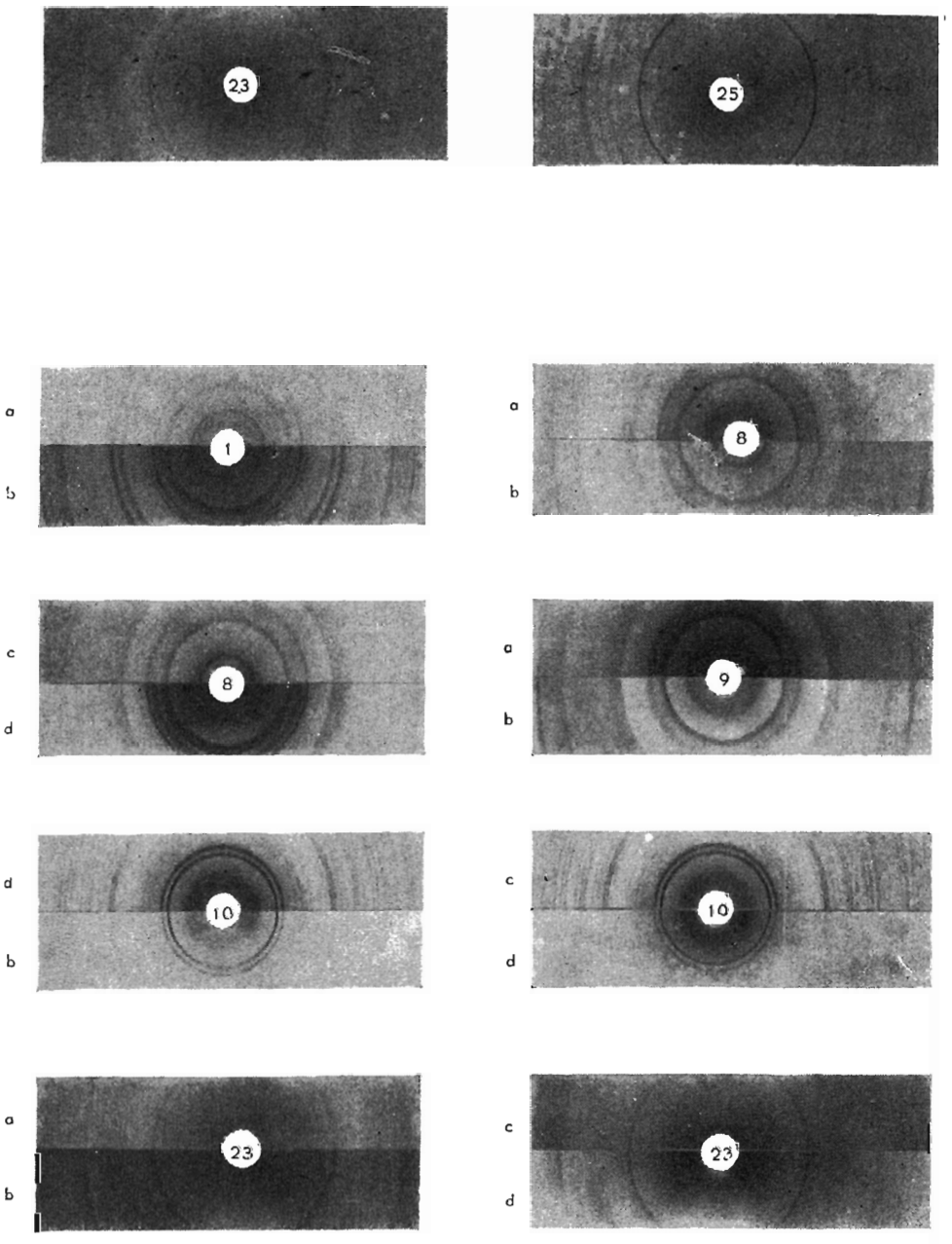
23 — bentonit z Chmielnika, 25 — mułek wapienny z Suchowoli,
23 — bentonite from Chmielnik, 25 — calcitic silt from Suchowola

Rentgenogramy próbek preparowanych chemicznie
Roentgenogramms of chemically prepared samples

1 — kaolin z Żarowa (*a* — surowy, *b* — gotowany z Na_2CO_3), 8 — endelit z Ubny (*a* — surowy, *b* — gotowany ze szczawianem sodu, *c* — surowy, *d* — preparowany Na_2CO_3 i suszony w temp. 105°C), 9 — haloizyt z Ubny (*a* — surowy, *b* — gotowany z amoniakiem), 10 — hydrargilit z Psar (*a* — surowy, *b* — preparowany Na_2CO_3 na zimno, *c* — surowy, *d* — gotowany z Na_2CO_3), 23 — bentonit z Chmielnika (*a* — surowy, *b* — preparowany NaOH na zimno, *c* — surowy, *d* — preparowany KOH na zimno)

1 — kaolin from Żarów (*a* — crude, *b* — boiled with Na_2CO_3) 8 — endellite from Ubna (*a* — crude, *b* — boiled with natrium oxalate, *c* — crude, *d* — prepared by Na_2CO_3 and dried in temp. 105°C), 9 — halloysite from Ubna (*a* — crude, *b* — boiled with ammonia), 10 — hydrargillite from Psary (*a* — crude, *b* — prepared by Na_2CO_3 in low temperature, *c* — crude, *d* — boiled with Na_2CO_3), 23 — bentonite from Chmielnik (*a* — crude, *b* — prepared by NaOH, *c* — crude, *d* — prepared by KOH in low temperature)

TABLICA II



Anna LANGIER-KUŹNIAROWA — Wpływ stabilizatorów na substancję ilastą w analizie granulometrycznej