

## KALCIT- ÉS DOLOMITTARTALOM KÉMIAI MÓDSZEREKKEL VALÓ MEGHATÁROZÁSÁNAK KRITIKAI ELEMZÉSE

RISCHÁK GÉZA — LEKNER MÁRIA

Gyakran használnak kémiai módszereket karbonátos kőzetek gyors ásványtani minősítésére. Ezek között is kiemelt szerepe van a karbonátos kőzetek és sósav egymásra hatásakor keletkező  $\text{CO}_2$ -gáz térfogatmérésének állandó nyomáson és hőmérsékleten (DREIMANIS 1962); valamint a  $\text{CO}_2$ -gáz nyomásmérésének állandó térfogaton és hőmérsékleten (SKINNER et al. 1958). Ezek mellett el nem hanyagolható gyakorisággal alkalmazzák a karbonátos kőzetek Ca-ra és Mg-ra történő gyors kémiai elemzését. Ezekből a mért paraméterekből következtetni lehet a kőzet kalcit- és dolomittartalmára. A tapasztalat azt mutatja, hogy ezek a módszerek, az esetek többségében a rájuk jellemző hibahatáron belül egymással és egyéb ásványtani módszerekkel is jól egyeznek. Elég gyakran előfordulnak viszont olyan esetek, amikor ezek-  
kel a módszerekkel kapott eredmények nem egyeznek egymással. Az eltérések okainak a felderítésére végeztük azokat a vizsgálatokat, amelyekről a jelen cikkben beszámolunk.

### Módszerek

#### *Gáztérfogat-mérés*

Változtatás nélkül alkalmaztuk a helytelenül *Chittick*-módszernek nevezett és DREIMANIS (1962) által leírt gázvolumetrikus módszert. Ezt a módszert a szerzője karbonátos moréna-agyagok elemzésére dolgozta ki. A módszer a kalcit és a dolomit eltérő oldódási reakciósebességét használja fel a két ásvány egymás melletti meghatározására. Ez a reakciósebesség azonban több tényezőtől is függ:

- a) a két ásvány, pontosabban ásványcsoport kristályfizikai és kristálykémiai jellemzőitől,
- b) a reakcióelegy hőmérsékletétől,
- c) a keletkező  $\text{CO}_2$  és a reakcióterben jelenlevő vízgőz parciális nyomásától, ez pedig függ a környezet hőmérsékletétől,
- d) az elemzett kőzetpor szemcseméret-eloszlásától,
- e) a kalcit és a dolomit mennyiségi arányától, sőt a reakcióterre vonatkoztatott fajlagos beméréstől is.

#### *Gáznyomás-mérés*

Ezt a vizsgálati módot most vezetjük be abból a célból, hogy ezeket a méréseket részben vagy egészben automatizáljuk. A berendezés teljesen saját tervezésű, amelyről külön cikkben számolunk be. Itt csak a mérés elvét ismerttet-

jük. A berendezés egy speciálisan kiképzett reakcióedényből áll, amelybe anny kőzetport mérünk, hogy a hozzá csatlakoztatott elválasztó olajjal töltött U cső után kapcsolt regisztráló manométeren 20—500 mm vízoszlop-nyomásnövekedést okozzon a belőle keletkező  $\text{CO}_2$ . A kőzetporhoz adott sav hozzávezetésével együtt indul a regisztráló manométer, mely az eltelt idő függvényében felrajzolja a nyomás—idő görbét, azaz a cserebomlás reakciósebesség-görbéjét. A regisztrátumon lépcső vagy legalábbis törés jelentkezik, ha a kalcit mellett dolomit is van; és annak alapján mindkettő mennyisége pontosabban számítható mint az egyszerű gázvolumetrikus mérésnél.

### *A karbonátos kőzetek sósavban oldható Ca- és Mg-tartalmának kémiai elemzése*

A sósavban oldható Ca- és Mg-ionok, karbonátos kőzet esetében, csak a karbonátásványoktól származhatnak, és ezek mennyiségi viszonyait vissza lehet vezetni az ásványokra. A kémiai elemzés elvégzésére bármely Ca-ra és Mg-ra specifikus mennyiségi analitikai módszer megfelel, amelynek az elemzési hibája nem befolyásolja a végső eredmény pontosságát. A vizsgálataink egy részénél komplexometriás titrálást, az újabb vizsgálatoknál atomabszorpció (A. A. S.) elemzést alkalmaztunk. Az utóbbit a MÁFI kémiai laboratóriuma végezte.

Cikkünkben felhasználjuk PAMMER I.-nak a MÁFI Ásvány-Kőzettani Osztályán vizsgálati munka keretében készült technikus minősítő vizsgadolgozatának az adatait is (1978). A dolgozat szerzője komplexometrikus úton határozta meg anyagai savban oldható Ca- és Mg-tartalmát.

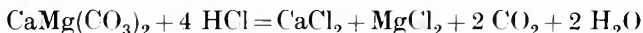
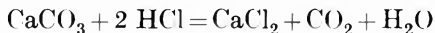
### **Mérési eredmények**

A két gazometrikus és az atomabszorpció spektrometriai módszert hasonlítottuk össze sorozatelemzésben ugyanazon minták röntgendiffrakció-vizsgálati eredményeivel. 13 db széles koncentrációtartományban változó kalcit- és dolomittartalmú kőzetet vontunk be a vizsgálatba. A párhuzamos mérésekkel kapott kalcit és a  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  képlet alapján számított dolomittartalom adatait az 1. táblázatban állítottuk össze. Megvizsgáltuk, hogy egy sorozaton belül milyen szórással lehet reprodukálni a gázvolumetrikus, valamint az atomabszorpció spektrometriai módszert (2. táblázat). Ellenőriztük a gázvolumetrikus módszer elérhető pontosságát kiválasztott kőzetminták elemzésével (3. táblázat).

PAMMER I. (1978) munkája nyomán ismertetjük a mesterséges keverékek gázvolumetrikus elemzése során kapott eredményeket. Az 5. táblázatban mutatjuk be a kalcit-dolomit keverékek elemzési adatait, a 6. táblázatban PAMMER I. eredményeit, amelyeket kalcit—magnezit gázvolumetrikus elemzésével kapott.

A gázok vizsgálatának természetéből adódik, hogy a gazometrikus munka érzékeny nemcsak a szubjektív, hanem a módszeres hibák iránt is. Ezeket standard kőzetminták elemzésével ellenőriztük (7. táblázat). A vizsgálati eredmények szórása arra utalt, hogy jelentős része van ebben a módszeres hibának, ezért megvizsgáltuk, hogy van-e összefüggés a kapott eredmények és a minták szemcseméret-eloszlása között.

A vizsgálatokból az derült ki, hogy a két gazometrikus módszer sem ad mindenhol párhuzamos eredményeket. A gazometrikus és az abszorpciós spektrometriai elemzések sem vezettek mindig összevethető eredményre. Az eltérések egyik fő oka az, hogy az ásványi fázis mennyiségének a kiszámításához használt feltételek nem azonosak. A gazometrikus elemzésnél feltételezzük, hogy:



azaz, hogy minden keletkezett 1 mól  $\text{CO}_2$  megfelel 1 mól kalcitnak és 2 mól  $\text{CO}_2$  1 mól dolomitnak. Látszólag több kalcittartalmat kapunk, ha a minta alkáli-karbonátokat vagy kalcium-alkáli vegyes karbonátot is tartalmaz, mert az ezekből keletkező  $\text{CO}_2$ -ot teljes egészében  $\text{CaCO}_3$ -ként számoljuk el, ha nem állnak rendelkezésre megfelelő kiegészítő vizsgálati adatok. Ezek az adatok többnyire hiányoznak, mivel a gazometrikus karbonátmeghatározást gyors minősítő vizsgálatnak szánják. Ha Mn és Fe helyettesít a dolomitban, kevesebb egyenértékű dolomitot adunk meg, mint a tényleges, mert a Ca és a Mg atomsúlya kisebb, mint a Mn-é ill. a Fe-é. Ezzel szemben, ha a minta magnezitet is tartalmaz, ugyanezen okok miatt több dolomitként számoljuk el.

A Ca- és Mg-ionok elemzésével meghatározott kalcit és dolomit mennyiségét más jellegű hibák terhelik. Alapvető hibaforrás az, ha a minta nemcsak savban oldható Ca- és Mg-karbonátokat, hanem más savban oldható Ca- és Mg-sókat is tartalmaz. Ilyen esetben ezeket is kalcitként és dolomitként számoljuk el. A kalcitban és a dolomitban lehetséges más kationhelyettesítések miatt, minthogy csak Ca-ra és Mg-ra elemzünk, kevesebb kalcitot és dolomitot adunk meg mint a tényleges érték.

A kőzetek szmekttittartalma a jelentős ioncsere-kapacitás miatt számottevően megváltoztatja a savas oldat Ca- és Mg-koncentrációját és ezek egymáshoz való viszonyát. Ezen túlmenően a tökéletes oldás megvalósítására sokáig digerálják vízfürdön a reakcióelegyet. Ezalatt a kevésbé stabil szilikátok is oldódnak, különösen, ha már bontottak is.

Ha magnezit és egyéb Mg-karbonát sók is vannak a mintában, ezekhez a  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  képletnek megfelelő Ca-ot is rendelünk, ezért látszólag több dolomit és kevesebb kalcitot találunk a mintában, mint kellene.

Mindezek miatt a gazometrikus és a kémiai elemzéseken alapuló kalcit- és dolomitmeghatározások esetenként eltérő eredményt kell hogy adjanak. Ezek a jelenségek megmutatkoznak az 1–3. táblázatok adataiban. Az 1. táblázatban az 1–7. sorszámig olyan minták szerepelnek, amelyekről azt is lehetne mondani, hogy csak kalcitot tartalmaznak. Az 1. minta kivételével a röntgendiffrakciós elemzés nem is mutatott ki dolomitot. A gázvolumetrikus módszer az 1. és 2. sz. minták kivételével mégis talált, a kémiai módszer pedig kivétel nélkül. A gázvolumetrikus módszer szerint a minták egyike sem tartalmazott dolomitot.

A gázvolumetria és a kémiai elemzés eredményeinek az összevetése azt mutatja, hogy a volumetrikus vizsgálat szerint általában magasabb a kőzet kalcit- és dolomittartalma, így az összes karbonáttartalma is, mint a kémiai módszerrel meghatározva. Az nyilvánvalóan nem lehet, hogy egy alapos kémiai oldás után kevesebb savban oldható Ca- és Mg-ion legyen az oldatban, mint amennyi a kőzetben van. A különbség abból adódik, hogy ezek a kőzetek kalcit mellett alkáli-karbonátot is kell hogy tartalmazzanak. Ennek az oldódási

I. táblázat

Természetes minták különböző módszerrel végzett kalcit-dolomittartalom meghatározásának eredményei (%)

Sor- szám	Mintaszám	Oldási maradék	Gázvolumetria*			Gázmanometria*			A. A. spektrometria*			Röntgendiffrakció	
			kalcit	dolomit	Σ	kalcit	dolomit	Σ	kalcit	dolomit	Σ	kalcit	dolomit
1.	9384/22	—	95,1	0	95,1	96,1	0	96,1	89,5	3,22	92,7	—	—
2.	9043/15	—	90,8	0	90,8	94,4	0	94,4	87,7	2,20	89,9	—	—
3.	9041/11	—	94,0	3,5	97,5	97,8	0	97,8	90,3	2,4	92,7	—	—
4.	9041/23	—	89,3	1,8	91,1	99,0	0	99,0	90,8	2,8	93,6	—	—
5.	9268/22	—	93,6	1,3	94,9	99,0	0	99,0	91,4	2,8	94,2	—	—
6.	9041/17	—	92,2	3,1	95,3	91,4	0	91,4	89,6	2,8	92,4	—	—
7.	9041/9	—	92,4	3,1	95,5	97,8	0	97,8	93,4	2,4	95,8	—	—
8.	I/20	6,37	25,1	61,9	87,0	13,6	81,7	101,7	16,4	74,2	97,0	—	—
9.	I/19	2,71	30,3	59,1	89,4	28,4	66,0	97,2	—	—	—	—	—
10.	U/14	—	25,9	62,2	88,1	27,3	67,0	94,3	12,5	84,2	96,7	27	73
11.	U/147	—	57,8	30,4	88,2	44,4	48,2	92,6	38,2	48,5	86,7	5	95
12.	U/187	—	23,5	70,8	94,3	22,8	74,4	97,2	12,4	83,2	95,6	52	48
13.	U/250	—	4,6	85,3	89,9	2,3	86,9	89,2	11,9	84,6	96,6	5	95
14.	J/5	2,5	90,3	4,5	97,3	99,0	0	101,4	—	—	—	10	90
15.	J/8	2,7	29,2	59,2	91,1	28,4	66,0	97,1	—	—	—	—	—
16.	J/10	1,16	80,2	11,8	93,1	81,3	14,7	96,0	—	—	—	—	—
17.	J/14	1,9	12,8	71,5	86,2	17,1	78,6	97,6	—	—	—	—	—
18.	J/19	2,2	14,0	76,7	92,9	6,8	91,1	100,1	—	—	—	—	—
19.	J/20	8,0	6,2	80,4	94,6	5,7	88,0	101,7	—	—	—	—	—
20.	J/21	11,0	3,7	79,0	93,7	0	82,8	101,7	—	—	—	—	—
21.	J/22	10,6	8,3	74,2	93,1	2,8	85,9	98,8	—	—	—	—	—
22.	J/25	7,8	8,4	74,2	90,4	9,1	77,5	93,9	—	—	—	—	—

\* Számított ásványi összetétel.

Az elemzések összegében benne van a minták oldási maradéka is.

sebessége még nagyobb mint a kalcité, ezért a manometrikus módszer ezt a prompt reakciót már nem tudja elválasztani és az egész reakciót a kalcithoz rendelte.

A reakcióidő-nyomás görbében nem jelentkezett dolomitlépcső vagy inflexió, amiből arra lehet következtetni, hogy ha van a mintában dolomitfázis, akkor annak igen finoman hintettnek kell lennie. ami együtt oldódik a kalcittal, másrészt a kalcitnak egy magnéziokalcit változatával is számolni kell, hiszen a volumetrikus módszer dolomit-leolvasási idején belül volt még egy gázfejlődés, ami csak egy elhúzódó kalcitreakcióból adódhatott. Ezt az elhúzódást a kalcitba beépülő Mg okozhatta. A kémiai elemzésből kétségtelen, hogy savban oldható Mg-ot tartalmaztak a minták. Az összes adat birtokában el kell vetnünk a Mg szilikátokból való eredetét és így azt mondhatjuk, hogy a vizsgált kőzetek olyan mészkövek, amelyekben a fő alkotó a kalcit kevés Mg-helyettesítéssel, esetleg Mg-kalcit hozzákeveredéssel.

Az 1. táblázat 8—13. sz. mintái változó mennyiségben tartalmaznak kalcitot és dolomitot.

A 9. sz. minta esetében hiányzik a kémiai elemzés, a többi elvárható módon egyezik egymással. A gázvolumetrikus elemzéssel meghatározott dolomittartalom kevesebb a valódinál. Az ok valószínűleg az elemzési idő végéig fel nem oldódott karbonátrészből származik. Erre utal az alacsonyabb összes karbonát-tartalom és az oldási maradék összege. A 10. és 12. sz. minta egymáshoz hasonlóan viselkedett. Legkevesebb kalcittartalmat a röntgendiffrakciós és a kémiai elemzés mutatott ki. A két gazometrikus elemzés egymással összhangban sokkal több kalcitot ad meg. A kémiai elemzés figyelembevételével jelentős egyéb könnyen oldódó karbonátmennyiség társul a kalcitfázishoz. Az összes karbonát értékek összehasonlításából ismét az látható, hogy a volumetrikus módszert 8—12% oldódási hiány terheli, ami döntően a dolomitnál jelentkezik hibaként.

A 13. sz. minta esetében a két gazometrikus módszer jól egyezik párban, úgyszintén a kémiai és röntgendiffrakciós elemzési pár. Ebben az esetben is oldódási hiánnyal állunk szemben.

A gázvolumetrikus módszer buktatóit tekintetbe véve még ez az eltérés is elfogadható sorozatvizsgálatoknál. Ezek a kőzetek túl finomszeműek ahhoz, hogy makroszkópos módszerekkel preparálni lehetne belőlük kalcitkristályt, hogy részletes röntgendiffrakciós vizsgálattal el lehetne dönteni a feltétel jogosságát. A rendelkezésre álló adatokból azért nagy valószínűséggel lehet jelezni a fentiek mellett még Mg-kalcit elegyfázis jelenlétét, vagy pedig az egész kalcitfázis kis helyettesítési arányú Mg-kalcit.

Figyelemre méltó a *J* jelű sorozat adatainak összefüggése. Ebből világosan látható, hogy a gázvolumetrikus mérésnél ajánlott mérési idők csak tájékoztató jellegűek, mert kis kalcittartalom esetében ez az idő jelentősen ingadozik és így tekintélyes hiba forrása lehet.

A tényleges oldási idő viszont csak regisztrálással határozható meg egyértelműen. Ezen túlmenően is kevesebb összes karbonátot határozunk meg a volumetrikus módszerrel, mint a manometrikussal. DREIMANIS 5—7% korrekciót alkalmazott a meghatározások dolomittartalmára vonatkoztatva. Ez a tapasztalati plusz korrekció azonban nem mindenütt felel meg és esetenként több hiányzik. Ez az elemzési hiány nemcsak az esetleges magnezit kivárhatalan lassú oldódásából adódik, hanem az egyéb nem karbonátos kötésű savban oldhatatlan sókból is, amelyek számbavétele sem az oldási maradék meg-

határozásánál, sem a gázometrikus elemzésnél nem történik meg. A gázmanometrikus mérésnél jobban meg tudjuk közelíteni a dolomit oldási idejét és így az elemzési hiány is kisebb. A 2. táblázatban mutatjuk be a gázvolumetrikus és a kémiai elemzés hibaellenőrzési adatait. Azonnal szembeötlik, hogy a gázvolumetrikus meghatározás hibája közelítőleg egy nagyságrenddel meghaladja a kémiai módszerét. Mindkét meghatározás pontossága rosszabb a kisebb koncentrációtartományban, a jelen esetben a dolomit elemzésénél, de a kémiai elemzés még itt is pontosabb, mint a gázvolumetria. Az elérhető pontosság

2. táblázat

A gázvolumetrikus és a kémiai elemzés összehasonlító adatai (%)

Mintaszám	Gázvolumetria			A. A. spektrometria		
	kalcit	dolomit	$\Sigma$	kalcit	dolomit	$\Sigma$
9438/7 a	43,0	6,4	49,4	42,8	5,2	48,0
b	46,3	0,9	47,2	42,6	5,6	48,2
c	45,1	4,6	49,7	42,8	5,2	48,0
d	43,5	4,6	48,1	—	—	—
$\bar{x}$	44,5	4,1	48,6	42,7	5,3	48,0
$\sigma\%$	3,4	5,6	2,8	0,3	4,3	0,2

az analitikai kémiában szokásos módon maximumon át nő a koncentrációval. Fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a meghatározások kalcit- és dolomittartalom összege mindkét módszernél pontosabb, mint az egyedi meghatározások esetében. Ez természetes, a  $\text{CO}_2$ - és a Mg-elemzés tárgyalásánál már ismertetett hozzárendelési problémák itt is hatnak. A gázvolumetrikus munkánál a  $\text{CO}_2$ , a kémiai elemzésnél a Ca szétesztása befolyással van a kalcit- és a dolomittartalom arányára. Ennek az aránynak szükségszerűen pontatlanabbnak kell lennie, mint a szummának, feltéve, hogy más független hibaforrás nem módosítja a megoszlást.

Részletesen vizsgáltuk külön is a gázvolumetrikus módszer pontosságát. Ezek az adatok a 3. táblázatban láthatók. A relatív hiba elég tág határok között változik. Egyetlen sorozat nem illeszkedik a többi közé, az I/19. minták. Ennek a sorozatnak igen kicsi a szórása és a relatív hibája, ami semmiképpen nem jellemző erre a vizsgálatra. Az adatok elemzése arra utal, hogy nemcsak a minta kémiai összetétele, az összetételbeli különbségek, a kísérleti körülmények, hanem egyéb tényezők is hatnak az ugyanazon módszerrel elérhető pontosságra. Az egyes minták az azonos őrlési technológia ellenére is tapinthatóan kissé eltérő finomságúak voltak. Tekintettel arra, hogy a gázfejlődés sebessége az oldási sebesség függvénye, és ez pedig többek között a sav számára hozzáférhető felület is, így biztosan szerepe van a reakciósebesség megoszlásában a minta granulometriai tulajdonságainak is. Megvizsgáltuk tehát a minták mérhető kalcit- és dolomittartalmát ugyanazon minta durvább és finomabb frakciójában és az eredeti mintában, valamint meghatároztuk a minta szemcseméret-eloszlási görbéjét. A vizsgálatok azt mutatták, hogy az összes karbonát elemzési hibája a 0.06 mm alatti szemcsefrakciónál a legkisebb, és úgy látszik, hogy a minta durvább szemcsézettsége rontja az elemzés összes pontosságát.

3. táblázat

## A gázvolumetrikus módszer hibaellenőrzési adatai (%)

Mintaszám	Gázvolumetria		
	kalcit	dolomit	$\Sigma$
9438/12 a	59,5	1,7	61,2
b	59,1	1,8	60,9
c	52,9	6,4	59,3
d	56,1	3,7	59,8
e	54,9	8,2	63,1
f	56,1	4,6	60,7
$\bar{x}$	57,14	4,4	60,83
$\sigma\%$	3,6	58,4	2,17
1/6 a	14,7	72,7	87,4
b	8,6	78,8	87,4
c	14,0	76,7	90,7
$\bar{x}$	12,4	76,1	88,5
$\sigma\%$	26,8	4,0	2,2
1/8 a	8,3	74,2	82,5
b	7,5	72,4	79,9
$\bar{x}$	7,9	73,3	81,2
$\sigma\%$	—	—	—
1/19 a	29,1	59,6	88,7
b	29,1	59,6	88,7
c	29,2	59,4	88,6
$\bar{x}$	29,1	59,5	88,6
$\sigma\%$	0,3	0,2	0,1

A kalcit meghatározás hibája egyértelműen kisebb, ha a 0,06 mm alatti frakcióból végezzük az elemzést, szemben az eredeti anyagra kapott értékekkel. A 0,06 mm alatti frakcióból kevesebb kalcitot mutat ki a gázvolumetrikus módszer, mint az eredeti mintából. A 0,06 mm feletti frakcióból meghatározható kalcit mennyisége az eredeti anyag értéke körül ingadozik. Ez az összefüggés azonban lazább az előzőnél, ui. nem minden mintából tudunk elegendő mennyiségű durvább frakciót leválasztani ahhoz, hogy értékelhető számú elemzést tudjunk volna végezni. A 0,06 mm feletti frakció kalcitelemzési pontossága és a granulometriai adatok között nem találtunk határozott összefüggést.

A dolomit meghatározás pontossága nem nő a finomra való őrléssel, sőt nagyobb a szórás, mint az eredeti anyag esetében. A 0,06 mm feletti frakciónál jobb az elemzési pontosság, mint az eredeti mintánál. Ebből nyilvánvaló, hogy az őrlés deformálja és esetenként meg is zavarja a dolomit kristályrácsát, ami az oldási sebesség megváltozását és az eredmények nagyobb szórását okozza. A finom frakcióban kevesebb dolomittartalmat találtunk, mint a durvábban. Ennek oka egyrészt a finom por nagyobb oldódási sebessége, másrészt hogy a dolomit rosszabbul őrlődik és a durvább frakcióban dúsul — esetleg mind a kettő.

Nem találtunk összefüggést az elemzési pontosság és a két frakció mennyiségi viszonyai között. PAMMER I. mesterséges keverékeken ellenőrizte a gáz-

volumetrikus módszer alkalmazhatóságát és a különböző karbonátásványok egymásra gyakorolt zavaró hatását. A felhasznált ásványok ill. a tiszta karbonátos kőzetek adatait a 4. táblázat tartalmazza.

Az 5. táblázat igen jó egyezést mutat mind a kalcit mind a dolomit meghatározásánál akár gázvolumetrikus, akár komplexometrikus úton hajtjuk végre az elemzést. Az eltérés szórása 1%-nál kisebb. Rosszabb az elemzések pontossága a kalcit—magnezit keverékeknél. Nemcsak a gázvolumetrikus és a komplexometriás módszer eredményeiben nő meg a szórás, hanem a magnezitmeghatározások következetesen kisebb magnezittartalmat adnak a bemért mennyiségnél.

A 6. táblázat adataihoz hozzá kell fűzni, hogy PAMMER I. a magnezit adatait többször 50 °C-ra melegített reakcióeleggyel kapta, ugyanis a magnezit szobahőmérsékleten olyan kismértékben oldódik 20%-os sósavban, hogy még

4. táblázat

A modell-vizsgálatoknál felhasznált ásványok kémiai elemzési adatai (%)

		Kalcit	Dolomit	Magnezit	Sziderit
Savban oldható	FeO	0,26	0,07	5,56	54,66
	CaO	55,00	30,27	0,72	ny.
	MgO	ny.	21,87	44,38	2,11
	MnO	ny.	ny.	0,20	2,60
	CO <sub>2</sub>	42,89	45,88	48,37	37,60
Oldási maradék		0,12	0,70	1,51	0,10

5. táblázat

Mesterséges kalcit-dolomit keverékek elemzésének összehasonlítása (%)

Keverési arány		Gázvolumetria			Komplexometria		
kalcit	dolomit	kalcit	dolomit	Σ	kalcit	dolomit	Σ
100	—	98,6	—	98,6	97,4	—	97,4
—	100	—	99,9	99,9	—	99,5	99,5
10	90	10,0	87,8	97,8	10,8	88,8	99,6
30	70	31,5	66,2	97,7	32,3	66,0	98,3
50	50	52,9	45,1	98,0	51,1	47,1	98,2
70	30	71,6	28,0	99,6	70,4	29,4	99,8
90	10	87,8	10,6	98,4	87,4	10,5	87,9

nagyobb volt az elemzési veszteség. Ebből következik, hogy a normális szobahőmérsékleten végzett gázvolumetrikus mérésnél a minta magnezittartalma gyakorlatilag az elemzési veszteségbe kerül. A kémiai elemzésnél ez a hiány nem jön létre az erőteljes oldási eljárás miatt. A 6. táblázat is megmutatja, hogy a kalcit is zavarja a magnezitmeghatározást, elsősorban azzal, hogy savat fogyaszt, ui. a tiszta magnezit elemzési adata közelebb van a bemért értékhez, mint a kisebb magnezitkoncentrációé. A magnezitgörbe eltérése a valódi egyenestől 0—65% mért koncentrációtartományban a magnezit koncentrációjával nő.



6. táblázat

## Mesterséges kalcit-magnezit keverékek elemzésének összehasonlítása (%)

Keverési arány		Gázvolumetria			Komplexometria		
kalcit	magnezit	kalcit	magnezit	$\Sigma$	kalcit	magnezit	$\Sigma$
100	—	98,6	—	98,6	97,4	—	97,4
—	100	—	94,9	94,9	—	93,8	93,8
10	90	10,9	66,4	77,3	10,3	77,3	87,6
30	70	31,3	52,8	84,1	29,4	54,8	84,2
50	50	44,5	42,7	87,2	45,1	43,6	88,7
70	30	68,2	24,9	93,1	68,0	25,2	93,2
90	10	86,6	6,4	93,0	85,6	6,9	92,5

7. táblázat

## Standard kőzetminták gázvolumetrikus elemzésének összehasonlítása a standard összetétellel (%)

Minta jele		Gázvolumetria			Számított érték		
		kalcit	dolomit	$\Sigma$	kalcit	dolomit	$\Sigma$
1.	CaCO <sub>3</sub>	98,9	—	98,9	100	—	100
2.	ZGI Standard mészke KH	82,22	1,75	83,97	85,20	—	85,20
3.	KGST Standard dolomit (Gellért)	6,78	92,34	99,12	—	99,1	99,1

1. Az alt. vegyszert 100% tisztaságúnak vettük.
- 2–3. A számított értéket a standard minták hivatalosan legvalószínűbbként megadott elemzési értékei alapján számítottuk.
3. A különböző laboratóriumok sem röntgendiffrakciósan, sem derivatográfiásan, sem IR spektroszkópiásan nem találtak önálló kalcitfázist. Derivatográfiásan vizsgálva azt találták, hogy a dolomit Ca-ban dúsabb, mint az elméleti Ca:Mg = 1:1 összetétel.

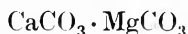
PAMMER I. megvizsgálta kalcit-sziderit keverékeken e két ásvány egymás melletti meghatározhatóságát. Vizsgálatai szerint a sziderit még rosszabbul oldódik 20%-os HCl-ben, mint a magnezit. A szideritet csak 100 °C körüli hőmérsékleten lehetett savval elbontani. Ez a megfigyelés ellentétben van DREIMANIS (1962) véleményével, aki a szideritek oldhatóságát a dolomitével azonosnak veszi. PAMMER I. arra a következtetésre jutott, hogy a gázvolumetrikus módszer hibája 3%-nál kisebb. Ezzel szemben a bemutatott számos eset is azt mutatja, hogy ezt sem lehet egyértelműen kijelenteni. Hogy képet kapjunk az összes hiba nagyságáról, elvégeztük a gázvolumetrikus elemzést nemzetközi standard kőzetmintákon. A 7. táblázat adatai azt mutatják, hogy ezek az igen alaposan előkészített, finomra őrölt és garantáltan homogén mintákon igen jó eredményekhez jutottunk, ezeket a szórásokat valószínűleg az elméletileg elérhető határnak tekinthetjük. Ez a jó eredmény egyben arra is figyelmeztet, hogy nem elég egy elemzési módszert, mint próbakövön, a standard mintákon ellenőrizni. Attól még lehet egy módszer szerény teljesítőképességű, hogy a standard mintákat jól elemzi.

## A vizsgálati eredmények értelmezése

A bemutatott adatok és az egyes módszerekkel meghatározott értékek saját és egymáshoz viszonyított szórása meghaladja magából az elemzési módszerből adódó szórás. Az elemzési hibákra nem elegendő magyarázat a minták eltérő szemcseméret-eloszlása és az ebből fakadó inhomogenitás. Az eltérésnek mélyebb oka kell hogy legyen.

Az első és igen lényeges ok az, hogy a makroszkóposan, mikroszkóposan, de még gyakran röntgendiffrakciósan is egységes kalcit- és dolomitkristály molekuláris méretekben vagy az elemi cella nagyságrendjében már inhomogén. A kémiai és az energetikai paramétereket mérő módszerek (DTA, IR színkép) már érzékelik ezt az inhomogenitást. Vizsgáljuk meg tehát, hogy milyen problémák merülnek fel a karbonátközetek elemzésénél. A problémák már az ásványtani nevezéktannal elkezdődnek. A mikroszkóposan egységes ásványok a kémiai reakciókban már nem egységesek. Ásványtani szempontból kalcit az az ásvány, amely a  $D_{3d}^6 - R_3$  tércsoportba kristályosodik. A szimmetria-operátorok azonban lehetővé teszik, hogy minimális helyettesítés bekövetkezzék a Ca és a  $CO_3$  helyén is. Egykristály-diffrakciós vizsgálatok igazolják, hogy a kalcit rácsában jelentős feszültségek vannak. Biogén eredetű kalcitokban gyakori a Sr-, Mn-, Mg-, Fe-helyettesítés a Ca helyén, ugyanakkor a  $CO_3$  helyén pedig OH helyettesít, amit a  $H^+$  kis mérete miatt csak kis rácstorzulás kísér. Ezeket a helyettesítéseket nemcsak kristálytani, hanem kémiai módszerrel is követni lehet. Ezek alapján kalcitokról lehet beszélni és nem kalcitról. Az egyes egyedek közötti tulajdonságbeli eltérés csak akkor derül ki, ha különböző -- az egyes tulajdonságok érzékelésére különösen érzékeny -- módszerrel végzünk vizsgálatokat és ezek eredményét akarjuk közös nevezőre hozni. Azok a kalciumkarbonátból álló ásványok, amelyek a hagyományos mikroszkópi és ásványtani vizsgálatokkal megegyezésszerűen kalcitnak minősülnek, más módszerekkel (pl. DTA, IR spektroszkópia) vizsgálva jelentősen különbözhetnek egymástól. Némileg bonyolultabb a helyzet már a dolomitásvány meghatározásánál. Dolomit az az ásvány, amiben ideális esetben a  $CaCO_3/MgCO_3$  mólarány = 1 és  $C_{3i}^2 - R_3$  tércsoportba kristályosodik.

Azt eleve ki kell zárni, hogy egyetlen szimmetria-operátorral lehessen jellemezni elegykristályt, tehát a kristálykémiai képlet nem lehet:



Lehetne  $CaMg(CO_3)_2$ , de ennek ellentmond az, hogy a szimmetria-operátor nem változik lényegesen, ha a Ca/Mg kissé eltér az egységtől, azaz a Ca és a Mg bizonyos határok között egymást helyettesítheti, sőt még más elem is részt vehet a helyettesítésben. Közelebb áll a tapasztalati tényhez a következő képlet:



Határozottan hangsúlyozni kell azonban, hogy nincsen korlátlan és hézagmentes izomorf-helyettesítés sem a Ca, sem a Mg oldalról. Nem lehet sem kalcitot sem magnezitet dolomittá átalakítani Mg, ill. Ca bevitelével. A kalcit és a magnezit között nagy kristályrácsbeli és így képződési energiabeli különbség van, amit folyamatos rácsdeformációval nem lehet áthidalni. A dolomit rácsa annyira feszes, hogy a rácspontokban bekövetkező kis ionsugár- vagy töltésváltozás észlelhető kötéstávolság- és kötésenergia-változást hoz létre. Kö-

vetkezésképpen a helyettesítési arányok csekély változására is meggyengülnek egyes rácsikokban a kötésezők, így — különösen finom por alakban — ezek a deformált dolomitok eltérő sebességgel és reakcióhővel oldódnak. Különbőségek adódnak másrészt a hőbomlás során is, azaz a  $\text{CO}_2$ -lebomlás endoterm hőeffektusa elnyúlik, esetleg több lépcsőben jelentkeznek. A kép még bonyolultabb, ha  $\text{Fe}^{II}$  és  $\text{Mg}^{II}$  is belép a dolomit rácsába. A kémiai elemzés ismét más képet adhat ugyanarról a mintáról, ha csak a Ca- és Mg-ionok vagy akár a  $\text{CO}_2$  mennyiségi meghatározása alapján akarjuk a dolomit mennyiségét kiszámítani. A végeredmény aszerint egyezik a többi módszerrel, hogy a számítási modell egyezik-e a tényleges kristálykémiai képlettel. Az alkalmatlan számítási modell miatt kristálytanilag egységes, sőt röntgendiffrakciósan egykristályos dolomitokban kalcitot, vagy feleslegben magnezitet számítunk a kémiai elemzés alapján, jóllehet csak a helyettesítési viszonyok térnek el a gyakorlatban alkalmazott  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  képlettől.

Mindezeknél kedvezőtlenebb a helyzet a mészkövek illetve a kőzetdolomitok elemzésénél. A mészkövekben jelenlevő agyagásványok miatt a kationelemzés esetén a karbonát helyettesítése miatt a  $\text{CO}_2$ -meghatározásokból levont következtetések félrevezetik a felhasználót, kiegészítő információ nélkül a  $\text{CO}_2$  nem is osztható szét a kőzet kalcit- és dolomittartalmának a jellemzésére. Egyéb karbonátos kőzeteknél még bizonytalanabb a kémiai elemzésből számított kalcit- és dolomittartalom meghatározása. Amennyire lehetetlen a dolomitásványban magnezitrétegek jelenléte — és így a kémiai elemzési adatok olyan csoportosítása, amiből ez következne — olyannyira nem lehet kizárni egy magas Mg-tartalmú karbonátos kőzetben a magnezit megjelenését, mert a magnezit még a dolomitnál is nehezebben oldódik sósavban. DREIMANIS éppen a kőzetben levő magnezitet okolja azért az 5–8% veszteségért, amivel a gázvolumetrikus módszer kevesebb összes karbonátot határoz meg, mint az erőteljes oldást alkalmazó nedves kémiai elemzések. Az előzőleg bemutatott anyag egy része szintén ilyen oldási veszteségről tanúskodik. Ez a veszteség egyértelműen a dolomitmeghatározásnál jelentkezik hibaként.

A karbonátásványok kristályrács-deformációja és az ionhelyettesítésből adódó kristályrács-rétegek fellazulása, esetleg egyes rétegek szorosabb kötődése a kalcitnak vagy a kalcit egy részének nagyobb oldódási ellenállást — a dolomitok egy részének a kalcitokhoz hasonló könnyebb oldhatóságot kölcsönöz. A kalcit savban való oldódása és így a  $\text{CO}_2$ -gázfejlődés lelassul és az oldódás befejeződése áthúzóódik arra az időtartományra, ahol általában a „dolomit” oldódik. Fordított kinetikai jelenség jön létre az erősen sérült rácsú dolomitoknál, ezek egy része már a „kalcit” oldódási tartományában kezd  $\text{CO}_2$ -t termelni.

További, de a felsoroltakkal is összefüggő tényező a reakcióelegy hőmérséklete. Az Arrhenius-tétel értelmében a pozitív hőeffektussal járó reakciók sebessége  $10^\circ\text{C}$ -onként két-háromszorosára nő. Amennyiben a mintában sok kalcit van, vagy pedig sok kalcitként oldódó dolomit, úgy a reakció kezdetén az elegy hőmérséklete az oldási hő miatt magasabb a környezeténél, ami fokozza a reakciósebességet és ennek az eredménye, hogy még több hő termelődik. Ez a reakciókinetikai begerjedés a termikus egyensúly eléréséig ill. könnyen reakcióba vihető fázis feloldásáig tart. Mindennek az az eredménye, hogy a valóságnál több karbonátásvány oldódik a DREIMANIS által meghatározott „kalcit-idő” alatt és a ténylegesnél több kalcitot mérünk és kevesebb dolomitot. Ezt a hibát csak részben mérsékeli az, ha a reakcióelegyben mérjük

a hőmérsékletet, mert a képződött gáz már ettől és a környezettől is eltérő hőmérsékletű. Ezen kívül esetenként a hőmérsékletre kellene szabni a gáz-büretta-leolvasási időket, ami lehetetlen ilyen gyors, tájékoztató mérésnél. Lényegesen kisebb ez a hiba a gázmanometrikus (nyomásregisztrációs) módszerénél, mert itt a diagramból láthatók a reakciósebességi lépcsők. A képződött  $\text{CO}_2$  hőmérséklete azonban itt sem egyértelműen definiált. A szerkezeti hibák nemcsak a kémiai oldási reakciókat terelik a várttól eltérő utakra, hanem a termikus bomlást is. A már előadott okok miatt megváltozik a kristályrács kötésienergia-eloszlási függvénye, és a  $\text{CO}_2$ -lehasadás alacsonyabb vagy magasabb hőmérsékleten megy végbe, esetleg az egyetlen hőeffektus-csúcs két vagy több csúcsra bomlik fel. A hevítés közbeni súlyvesztéseget ugyan pontosan lehet mérni, de bizonytalanságot okoz, hogy a súlyvesztés milyen részét rendeljük a  $\text{CO}_2$ -hoz, ill. milyen hosszú lépcsőt rendeljünk kalcitához és mennyit dolomithoz. Ezen a problémán, a probléma elvi lényegén nem segítenek a korszerű differenciáló berendezések sem. A röntgendiffrakciós elemzés látszólag mentes az előadott zavaró tényezőktől.

A látszólagos függetlenség abból adódik, hogy a kristályrács-deformációkat kőzetekben nehéz észlelni, mivel a kőzetet felépítő ásványok röntgeninterferenciái gyakran zavarják egymást, így csak kevés olyan reflexió marad, ami ebből a szempontból tisztán értékelhető. Ez az egyik ok, a másik az, hogy a diffrakciós vizsgálat tulajdonképpen a kristályrács geometriai szerkezetét érinti, és ameddig ez a váz jelentősen nem változik meg, addig az elemi helyettesítések csak az interferenciák abszolút és egymáshoz viszonyított intenzitását változtatják. Az előbbieket értelmében az ásványok egymást zavarása miatt nehéz kiszűrni ezeket a változásokat. Sorozatvizsgálatoknál ez nem is szokott sikerülni. A szemcseméret-eloszlásból ill. az őrlési szegregációból adódó összetételbeli különbségek is kevésbé érintik ezt a módszert mint a gazometriákat, mivel ez utóbbiak a már ismertettek szerint felnagyítják ezeket az eltéréseket. Azt lehet mondani, hogy mégis ez a vizsgálati módszer követi a hagyományos ásványtani felfogást és az ezzel a módszerrel kapott elemzési eredmények állnak legközelebb az ásványtani szemlélethez.

## Összefoglalás

A vizsgálataink eredményeként azt lehet megállapítani, hogy a röntgendiffrakciós elemzés mint közvetlen módszer adja a legkevésbé vitatható eredményeket. Ugyanakkor kőzetek esetében és sorozatelemzéseknél kevésbé érzékeny az ásványok finom változásai iránt. A nedves kémiai elemzés alapján számított kalcit- és dolomittartalom — a kőzet egyéb savban oldható sóinak és az erőteljes oldási eljárás folytán a kevésbé stabil Ca- és Mg-szilikátokból, oxidokból kioldott, nem karbonátkötésben levő Ca és Mg ionjainak zavaró hatása miatt — szintén hibákkal terhelt. A gázvolumetrikus és gázmanometrikus vizsgálatok érzékenyek az ásványtani belső finomságokra, a hőmérsékletre a reakcióterben és a környezetben, a kőzet kalcit—dolomit arányára, az esetleges magnézit- és sziderittartalomra.

A termikus elemzésnél szintén zavaró tényezőként jelentkeznek a kristályrács energiáját megváltoztató deformációk és ionhelyettesítések. Mindez csak akkor jelent gondot, ha ezeket a módszereket ugyanarra, nevezetesen az „igazi” kalcit- és dolomittartalom meghatározására kívánjuk használni. Amennyi-

ben egymás kiegészítését szánjuk ezeknek a módszereknek, rendkívül hatékony eszközt kapunk olyan finomságok felderítésére, amelyeket egyetlen ún. közvetlen módszertől sem kapnánk meg. Ezek a módszerek másként kérdezik az anyagot, ezért természetesen más és más a válasz. Ezért kell beszélni arról, hogy van röntgendiffrakciósan, termikus elemzéssel, nedves kémiai elemzéssel, gazometriásan stb. meghatározott kalcit- és dolomittartalom. Mindegyik teljesen korrekt lehet annak ellenére, hogy nem teljesen azonos számértékeket ad. A felhasználón múlik, hogy ezeket az eltéréseket földtanilag értelmezze.

## IRODALOM

- DREIMANIS A. 1962: Quantitative gasometric determination of calcite and dolomite by using Chittick apparatus. — *J. Sed. Petrol.* 32. 3. pp. 520—529.
- PAMMER I. 1978: Karbonátásványok egymás melletti meghatározása gazometrikus eljárással. — *Földt. Int. Adattár, kézirat.*
- SKINNER S. I. M. — HALSTEAD R. L. — BRYDON J. E. 1958: Quantitative manometric determination of calcite and dolomite in soils and limestones. — *Canad. F. Soil. Sci.* 39. pp. 197—204.

## A CRITICAL ANALYSIS OF CHEMICAL TECHNIQUES TO TEST CALCITE AND DOLOMITE CONTENTS

by

G. RISCHÁK — M. LEKNER

The present paper implies an account of analyzing parallelly calcite and dolomite contents by procedures of DREIMANIS' gas volumetric method (1962) and of a gas manometric one devised by the authors.

A comparison has been made between data of serial testing of one and the same rock specimens by (i) gasometry coupled with atomic absorption spectrometry and by (ii) the X-ray diffraction method. A total of 13 rock specimens with a wide range of calcite and dolomite representing concentration was examined. Data of the parallelly operated measurements of calcite and dolomite contents calculated upon the formula  $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$  are shown in Table 1.

The accuracy, i.e. scatter, of the same analytical results obtained by the above methods has been reproduced as presented in Table 2.

The attainable accuracy of the results by the gas volumetric method was checked by analyzing the rock specimens selected. These records appear in Table 3.

The results of a gas volumetric testing of mixed specimens, i.e. of calcite/dolomite mixtures, are given in Table 4. As for the gas volumetric analytical data of calcite/magnesite contents, they are given in Table 5.

The same for calcite/siderite mixtures is presented in Table 6.

Owing to the use of gases, the gasometric method involves both subjective and systematic errors. For the supervision of the systematic errors involved, analyses of standard rock specimens have been carried out (Table 7). The scat-

ter of the data recorded suggests that the systematic error plays a significant role. Thus consideration was paid to the relationship between test results and the grain-size distribution of the specimens.

It can be stated that direct X-ray diffraction results are most accurate, but this technique is a less sensitive tool for recording slight variations of minerals present in rocks tested serially. Wet chemical analyses for calcite/dolomite are also more defective because of the shadowing effect due to the presence of other acid-soluble salts and of Ca and Mg ions of non-carbonate bound derivable from Ca/Mg silicates and oxides turned to be less stable during the intensive dissolving treatment imposed. Gas volumetric and manometric tests are sensitive to detecting the intrinsic properties of minerals, the temperature conditions in the space of reaction and around it, the ratio of calcite to dolomite in the rock and the presumable magnesite and siderite contents therein.

In thermal analyses, a source of interference may be given both by deformations influencing crystal lattice energy and by ionic substitutions. Nevertheless, all these objections come to take a real shape only when the analyses are run with the same aim of determining the "genuine" calcite/dolomite content. If they were used as complementing one another, these methods would be more efficient in monitoring finer details otherwise unreveable by using any so-called direct method. To get a proper answer, the questioning should select the proper method to suit the requirements of the material to be tested. So there can be calcite and dolomite contents as determined upon respective methods, e.g. X-ray diffraction, thermal analysis, wet chemical analysis, gasometry, etc. The application of these, all might prove to be correct even if their results are numerically deviating. To weigh these differences correctly and judge property as to their geological meaning is up to the interpreter.