

A DIFFERENCIÁLIS
TERMIKUS ELEMZÉS SZEREPE
AZ ÁSVÁNYTANBAN
ÉS A FÖLDTANI NYERSANYAGKUTATÁSBAN

Írta:

FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA



MŰSZAKI KÖNYVKIADÓ, BUDAPEST

1958

ELŐSZÓ

A differenciális termikus elemzés (a továbbiakban legtöbbször röviden DTA) az utolsó évtizedekben egyre általánosabban terjedt el, és ma már a szokásos anyagvizsgálati módszerek egyikének tekinthető. Az elterjedés egyik oka, hogy aránylag rövid idő alatt nyújt az anyag ásványos összetételéről tájékoztatást, sőt nem egyszer igen értékes és más módszerekkel csak nehezen elérhető felvilágosítást ad, a másik oka pedig az, hogy kisebb igényű vizsgálatok már egyszerűbb eszközökkel, házilag is elkészíthetők, olcsó készülékmegoldásokkal is elvégezhetők, tehát a DTA-vizsgálatoknak nincs anyagi akadály.

A DTA előnyei először az egyébként nehezen meghatározható agyagásványok vizsgálatánál mutatkoztak meg. A DTA alkalmazása ma már sok tudományágban szokásos, így pl. alkalmazzák kémiai folyamatok követésére, kémiai csapadékok összetételének vizsgálatára, de használják mikrokaloriméterként reakcióhők vagy égéshők meghatározására is. A DTA-nak, mint anyagvizsgálati módszernek fontos szerep jutott az ásványtanban és a földtanban is. A komplex földtani-, vagy ásvány-kőzettani anyagvizsgálat a vizsgálati módszerek között rendszeresen alkalmazza a DTA-vizsgálatokat, de nem egy esetben egymagában a DTA alkalmazásával is eldönthető egy ásvány-kőzettani probléma, és sok esetben teljes biztonsággal meghatározható valamely ásvány.

Mivel újabb elméleti megfontolások alapján az eddiginél pontosabb adatokat szolgáltató műszert vezettünk be, kíváncsúnak láttuk, hogy ennek segítségével a különböző irodalmi adatokat kritikailag rendszerezzük és átvizsgáljuk. E vizsgálatok eredményeit foglalja össze ez a munka.

Minthogy a legutóbbi években hazánkban a DTA alkalmazása az ásványtanban és kőzettanban, újabban az olajföldtanban, sőt kőszénkőzettanban egyre szélesebb körben kezd elterjedni, úgy gondoltuk, hasznos szolgálatot teszünk azzal, ha összefoglaljuk mindazt, ami a differenciális termikus elemzést végző szakember és a DTA eredményeit felhasználó és értékelő kutató munkáját megkönnyíti. Szaktársaink munkájának megkönnyítésére nagyszámú termikus görbeanyagot dolgoztunk fel, amelyet részben az irodalomban található görbékből állítottunk össze, részben saját hazai anyagon végzett vizsgálatainkból. A hazai anyagokon végzett vizsgálatok, amelyek itt közlésre kerülnek, az Állami Földtani Intézetben és részben az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Kőzettani-Geokémiai Intézetében készültek.

A görbék egységes elv szerint való összeállításában KOBLÉNCZ VERA segédkezett. A DTA-készülékek műszaki leírása KLIBURSZKY BÉLA munkája.

Reméljük, hogy ezzel a munkánkkal elősegítjük a módszer további elterjedését és esetleg ötletet, gondolatot ébresztünk a módszernek új területeken való alkalmazására is.

A DIFFERENCIÁLIS TERMIKUS ELEMZÉS TÖRTÉNETE

A differenciális termikus elemzést a múlt század végén a metallurgia területén vezették be először, de ugyancsak a múlt század végén, 1887-ben LE CHATELIER már ásványok, különösképpen agyagásványok meghatározására alkalmazta. LE CHATELIER kezdeményezése azonban hosszú évtizedekig nem terjedt el szélesebb körben, mert a mi tudományszakunkon 1940-ig csak néhány kutató foglalkozott vele. Így az 1920-as évek táján KURNAKOV és iskolája már számtalan ásvány-kőzettani probléma megoldására használja a termikus vizsgálatot, sőt a termikus elemzések adataiból rácsenergiákat is számol. Jelentős eredményeket értek el a DTA ásványtani alkalmazásával ORCEL és munkatársai az 1930-as években. A DTA szélesebbkörű használatát NORTON 1940 körül megjelent közleményeitől számíthatjuk. A módszer iránt fokozódó érdeklődést indokolja, hogy erre az időszakra esik az agyagásványok belső szerkezetének pontosabb megismerése, és így minden agyagásvány-vizsgálati módszer fejlődésnek indul. Ugyancsak 1940 körül látnak napvilágot GRIM és HENDRICKS vizsgálatait, majd 1945-ben SPEIL a módszer fizikai folyamatainak elméletét fejti ki, amelyet KERR és KULP fejlesztett tovább néhány változtatással.

A módszer rohamos elterjedésével egyre több kutató nevét kellene felsorolnunk, akik a DTA alkalmazásával jelentős eredményeket értek el, ez a felsorolás azonban itt felesleges terjedelmességre vezetne. Az érdeklődők a részletvizsgálatok tárgyalásánál vagy a munkám végén összeállított irodalmi jegyzékben nyerhetnek további tájékozódást.

Hazánkban a módszer 1950-ben az Állami Földtani Intézet vegyi osztályán nyert először alkalmazást agyagásványok és bauxitok vizsgálatára. Röviddel ezután a Veszprémi Nehézvegyipari Kutató Intézet, majd az Eötvös Lóránd Tudományegyetem Ásvány-Kőzettani Intézete is bevezette a DTA-vizsgálatokat. Ma már mintegy 15 egyetemi, ill. tudományos vagy ipari kutatóintézetben van működésben DTA-készülék.

Külön megemlítendő a budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai tanszékének ez irányú munkássága. Először a módszert analitikai csapadékok szerkezeti vizsgálatára alkalmazták, majd a DTA-t termogravimetriás mérésekkel is kiegészítették, végül a differenciál-termogravimetria bevezetésével hazánkban egy újabb kutatási irányt kezdeményeztek (32, 33, 34).

I. ÁLTALÁNOS RÉSZ

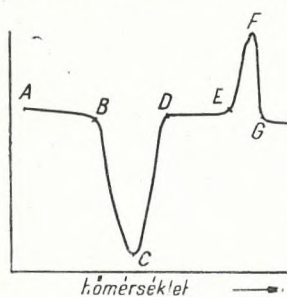
A DTA alapelve

A differenciális termikus elemzés elvileg azon hőmennyiség észlelésén, ill. mérésén alapszik, amely a vizsgálandó anyag melegítése során (esetleg hűlés közben) hőtartalomváltozással járó fizikai vagy kémiai elváltozások folytán felszabadul vagy elnyelődik. A felszabadult vagy elnyelt hőmennyiség észlelése gyakorlatilag a ma használatos összes DTA-készülék-típusoknál a ROBERTS AUSTEN által kezdeményezett és HOULDSWORTH és COBB által továbbfejlesztett megoldás szerint történik. Ennek lényege az, hogy a vizsgálandó mintával egyidejűleg és azonos termikus körülmények között hő hatására közömbös anyagot is melegítünk vagy hűtünk. Közömbös anyagként leggyakrabban izzított alumíniumoxidot használnak, de sok esetben a vizsgálandó minta anyagát, előzetes kiizzítás után. Ez utóbbinak az az előnye, hogy a két furatban levő anyagnak hasonlóbb a hővezetőképessége, nem lehet azonban a kiizzított mintát inertként használni abban az esetben, ha a mintában megfordítható hőfolyamatok is lejátszódnak.

A vizsgálandó és az inert anyag hőmérsékletkülönbségét differenciál-termoelemmel mérjük. A differenciál-termoelem akkor mutat hőmérsékletkülönbséget, ha a mintában hőtermeléssel vagy hőelnyeléssel járó folyamat lép fel. A hőmérsékletkülönbség nagysága a keletkezett vagy elnyelt hőmennyiség függvénye. A differenciál-termoelem által termelt áram kilengéseit regisztrálva — vagy ha a regisztrálásra nincs mód, a differenciál-termoelem áramkörébe kapcsolt galvanométer kitéréseit feljegyezve és a mindenkori hőmérséklet függvényében grafikusán ábrázolva — nyerjük a DTA-görbét. A DTA-görbe tehát vízszintes lefutású, ha az anyagban nincs változás, és kitérések, ún. termikus csúcsok mutatkoznak a görbén azokon a hőmérsékleteken, amelyeken az anyag hőtartalomváltozással járó változást szenved. Megállapodásszerűen a DTA-görbét úgy szokták felvenni, hogy a hőelnyeléssel járó, endoterm folyamatokat jelző csúcsok az alapvonaltól lefelé, a hőtermeléssel járó exoterm folyamatokat jelző csúcsok pedig felfelé rajzolódjanak.

Mivel egy-egy ásvány, kémiai termék, szerves vagy szervetlen anyag termikus görbéje az illető anyagra jellemző, így a termikus görbe alapján mód nyílik arra, hogy az anyag jelenlétét felismerjük. A meghatározás részletkérdéseire az egyes ásványok DTA-görbéinek ismertetésénél térünk vissza.

Az 1. ábrán jellegzetes DTA-görbét mutatunk be, egy endoterm és egy exoterm csúcs látható rajta. Az AB darabon nincs az anyagban elváltozás, B a hőelnyeléssel járó folyamat kezdőpontja, C a csúcs minimuma, D az endoterm folyamat vége. A DE szakaszon, az exoterm folyamat kezdetéig ismét nem következik be az anyagban hőtartalomváltozással járó folyamat. E a hőtermeléssel járó folyamat kezdetét jelzi, maximuma F -nél, végpontja pedig G -nél van.



1. ábra

Mivel a DTA-görbén a csúcsok nagysága a folyamat alatt termelt vagy elnyelt hőmennyiség függvénye, ezért a görbéből az anyag felismerésén kívül — mely általában a csúcsok jelentkezésének hőmérséklete alapján történik — még további következtetéseket is lehet vonni. Egyrészt következtetni lehet az anyag bomlási, vízleadási, átalakulási hőjének stb. nagyságára, más-

részt a hőbomlással jellemzett anyag koncentrációjára ismeretlen összetételű keverékben.

A DTA termikus folyamatainak elmélete

Az a törekvés, hogy a DTA mennyiségi meghatározásra is alkalmazható legyen, majd a mennyiségi meghatározások pontosságára vonatkozó növekedő igény szükségszerűen maga után vonta a vizsgálat folyamán lejátszódó hőfolyamatok behatóbb tanulmányozását. Az első elméletet SPEIL (160) állította fel 1945-ben, amit néhány évvel később KERR és KULP (82) továbbfejlesztett és részben módosított. A SPEIL—KERR—KULP-féle elmélet arra törekszik, hogy egyszerűsített egyenletekkel kifejezhető összefüggést állapítson meg, amellyel a termikus görbe minden pontján kifejezhető a termikus változást szenvedő anyag és a közömbös anyag hőtartalmának változása. Egy termikus csúcs felvétele alatt a teljes reakcióhő értéke a következő integrálegyenlettel fejezhető ki:

$$M(\Delta H) = g \cdot k \int_a^c \Delta T \, dt,$$

ahol M a termikus változást szenvedő anyag tömege; k ennek fajlagos hővezetőképessége, g geometriai állandó; ΔH a fajlagos hőtartalomváltozás és ΔT a hőmérséklet változása az idő (t) függvényében, a folyamat alatt a minta közepében mérve. Az integrálás határai a csúcs kezdeti és végpontját jelzik.

Ez az összefüggés természetesen csak megközelítő érvényű, és sok járulékos tényező, így pl. a mintában fellépő hőmérsékletgradiens, hatását nem veszi figyelembe. Ennek ellenére a fenti összefüggés első megközelítésként jól használható, és éppen ezért a legelterjedtebb.

VOLD M. J. (170) elméleti levezetéseinél az anyagban lejátszódó hőfolyamatot sokkal több melléktényező figyelembevételével jellemzi. Megfontolásai jobban megközelítik a valóságot, de matematikai kifejezéseinek bonyolultabb volta miatt nem terjedt el általánosan. VOLD a minta

és a közömbös anyag hőbefogadásának sebességét számította, figyelembe véve még a környezetbe kisugárzás által okozott hőveszteséget is. Termikusan aktív mintánál, külön tagként, számításba vette a mintában lejátszódó termikus folyamat által termelt vagy nyelt hőmennyiséget. Végeredményül kapott egy differenciálegyenletet, amely az összes melléktenyezők figyelembevételével lehetővé teszi a mintában bekövetkező hőmennyiségváltozás kiszámítását.

1955-ben jelent meg MURRAY és WHITE sorozatos közleménye (121) az agyagok termikus vízleadásának kinetikájáról. Ezen közlemények egyik fejezete a DTA-folyamat kinetikáját írja le.

A folyamatok kinetikai fogalmazása arra vezette a szerzőket, hogy a DTA- és a DTG- (differenciál termogravimetria) görbék is megközelíthetők elméletileg az izoterm részletfolyamatokra vonatkozó összefüggések grafikus integrálásával. A fenti módon számított és a mérések során felvett görbék megegyeztek. A továbbiakban értelmezték még a paraméterek változásának hatását a DTA-, ill. a DTG-görbe alakulására.

Ezek az elméletek a termikus folyamatok matematikai fogalmazását adják, a DTA-készülékek építéséhez azonban nem adnak megfelelő támpontot. Általános tapasztalat, hogy különböző építésű DTA-készülékekkel nyert termikus görbék között sok esetben eltérés mutatkozik, ami nem csupán a minták különbözőségére (pl. különböző szemcseösszetétel, — tisztaság, genetikai különbség stb.) vezethető vissza, hanem a készülékek közötti elvi különbségekre is.

Nyilvánvaló, hogy egybevágó eredményeket csak egységes elv szerint épített készülékeknél lehet várni. Megkíséreltük a készülékepítés irányelveit meghatározni. Követtük azokat a hőfolyamatokat, melyek a mintában és a közömbös anyagban melegítés közben lejátszódnak. A megfontolások szemléletessé tétele érdekében a grafikus ábrázolás módját választottuk (44).

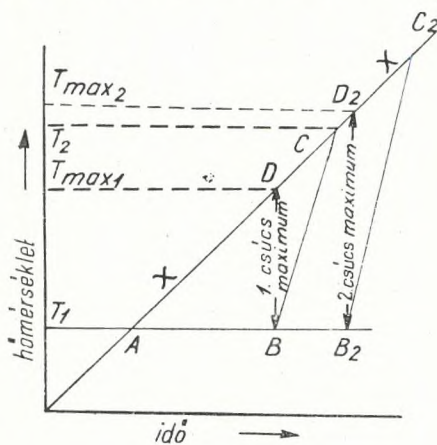
Az alkalmazott gondolatmenet röviden a következő: a mintatartó nikkel-tömbben két szimmetrikusan elhelyezett egyforma méretű furatot képzeljünk el, amelyek egyikébe kerül a minta, másikba a közömbös anyag, lehetőség szerint egyenlő tömörítettségben. Fontoljuk meg, hogy a mintatartó tömböt kemencébe helyezve és a kemencét egyenletes hőközléssel melegítve milyen hőfolyamatok játszódnak le a furatokban.

Ha koordinátarendszerben ábrázoljuk a mintatartó tömb hőmérsékletemelkedését az idő függvényében, akkor egy ferde egyenest kapunk, amelyet a 2. ábrán x -szel jeleztünk.

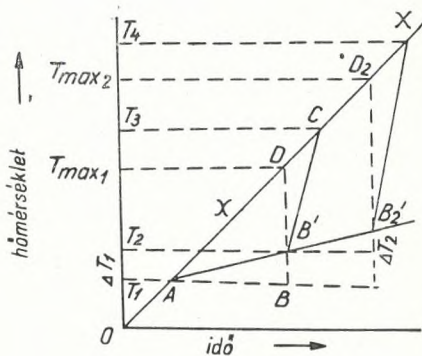
A furatba helyezett közömbös anyag hőmérsékletemelkedését az x egyenessel párhuzamos egyenes jelzi, értelemszerűen tehát az x egyenessel azonosíthatjuk. A valószínű melegeledést nem egyenes ábrázolja, hanem egymást követő exponenciális görbe-szakaszok, amelyeket csak első közelítésben rajzolhatunk egyenesnek.

A termikusan aktív anyagban a felmelegítés során az A pontig semmiféle változás nem lép fel. Eddig a minta hőmérséklete is az x egyenessel párhuzamosan emelkedik. Az A ponton túl, feltételezve, hogy az anyagban hőelnyeléssel járó folyamat indul meg, az anyag felmelegezése nem folytatódik, mert az anyagba érkező hőmennyiséget a folyamat emészti fel. Ha tehát az anyagban mérnénk a hőmérsékletet, akkor az

A ponttól kezdve a hőmérsékletemelkedést nem észlelnénk. Az 1. ábrán ezt az AB vízszintes egyenes jelzi. Itt természetesen megint csak közelítésről lehet szó, a valóságban ugyanis a hőfolyamat a kisebb szemcsékben előbb fejeződik be, mint a nagyobbakban, tehát nem egynemű szemcseméretetek esetén a folyamat elhúzódik. Ezt az AB vízszintes helyett a valóságban legtöbbször a 3. ábrán feltüntetett AB' ferde egyenes ábrázolja. A B , ill. B' hőmérséklet elérése után, tehát amikor a hőelnyeléssel járó folyamat már nem emészti fel a közölt hőt, a hőenergia arra szolgál, hogy a hőmérsékletemelkedésben lemaradt anyagot az időközben a tömbben elért magasabb hőmérsékletre felmelegítse. C pont jelenti azt a hőmérsékletet, ahol a minta a tömb hőmérsékletét elérte és ha ezután az anyag-



2. ábra



3. ábra

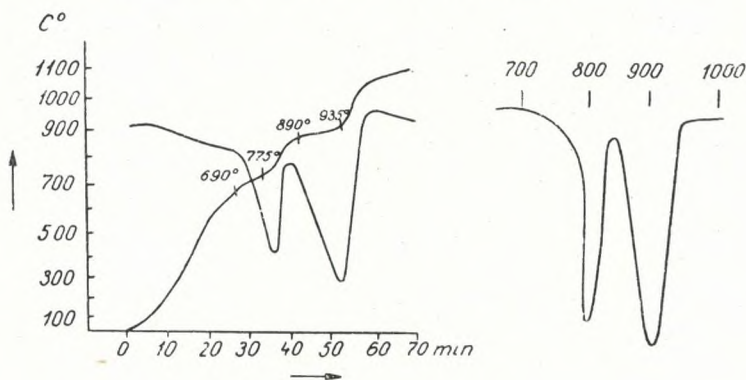
ban újabb változás nem következik be, a minta hőmérsékletemelkedése ismét párhuzamos lesz az x egyenessel.

A hőfolyamatok grafikus ábrázolása alapján szerző arra a következtetésre jutott, hogy célszerű a hőmérsékletet a termikus folyamat alatt az általános szokástól eltérően nem a közömbös anyagban, hanem a mintában mérni. Ezt a megoldást alkalmazta készüléke építésénél is, amire a készülékek műszaki leírásánál részletesen kitérünk. A hőmérsékletnek a mintában való mérése több szempontból indokolt. Az eddigi megoldások szerint ugyanis, amikor a hőmérsékletet a közömbös anyagban mérik, a termikus görbe csúcsának hőmérsékletét (2. ábrán a B pont) nem a valódi T_1 hőmérsékletnek mérik, hanem az ábrán láthatóan a $T_{\max 1}$ -nek. Nyilvánvaló, hogy ez utóbbi hőmérsékletértéknek semmi köze sincs a termikus folyamathoz. BARSHAD (6) belátta annak fontosságát, hogy a folyamat hőmérsékletét a bomló anyagban is ellenőrizze, ezért a furatban a vizsgálandó minta alá és fölé két különböző, ismert átváltozási hőmérsékletű anyagot rétegezett, és ezzel a vizsgálandó anyag bomlásának tényleges hőmérsékletét két biztos határ közé szorította.

Az irodalmi adatok szerint csak a szovjet szerzők termikus görbéi utalnak arra, hogy a hőmérsékletet a mintában mérik, de arról nincs tudomásunk, hogy eljárásukat indokolták volna. Tanulságos össze-

hasonlítani két DTA-felvételt, amely a kétféle megoldás szerint készült ugyanarról az ásványról (4. ábra).

Az ábrán látható mindkét DTA-görbe dolomitból készült, a baloldali görbe BERG, L. G., a jobboldali görbe ROWLAND, R. A. és BECK, C. W. dolgozatában jelent meg (12, 143). A DTA-görbékben jelentkező első endoterm csúcs a magnéziumkarbonát, a második csúcs a kalciumkarbonát bomlásától ered. A két felvétel csúcsának nagysága természetesen nem hasonlítható össze, hiszen két ismeretlen érzékenyséű készülékkel történt a vizsgálat. A BERG-féle ábrán a DTA-görbe fölött meredeken futó másik görbe a hőmérsékletemelkedés folyamatos regisztrálásából származik, amit a DTA-görbével egyidejűleg fényképeztek. Hogy a hőmérsékletemelkedést valóban a mintában mérték, abból látszik, hogy a nagy endoterm csúcsok helyén a folyamatos hőmérsékletemelkedésben kis lemaradá-



4. ábra

sok jelentkeznek. Ez az utóbbi görbe kinagyítva tulajdonképpen ugyanazt ábrázolná, mint elméleti megfontolásunknál a 3. ábrán az $OAB'CX$ görbe. A BECK-féle dolomitgörbe az általánosan szokásos módon készült.

A csúcsmaximum abban az esetben, ha a hőmérsékletet a mintában mérjük, valamivel kisebb értékűnek adódik, a közömbös anyagban való mérésnél. Ennek közvetlen magyarázata a 3. ábrából leolvasható, mert $T'_1 < T'_{\max}$. Tapasztalataink szerint ez az eltérés átlagosan $20\text{ }^\circ\text{C}$. Már itt előrebocsátjuk, hogy a hazai anyagokon készült felvételeinken a csúcsmaximumok hőmérséklete körülbelül ilyen értékkel kisebb, mint az irodalmi értékek, de megítélésünk szerint ez a kisebb érték közelíti meg jobban a bomlás valódi hőmérsékletét. Ezek a fejtegetések endoterm csúcs esetére vonatkoznak, az exoterm csúcsok viszont éppen a magasabb hőmérsékletek felé tolódnak el hasonló megfontolások alapján.

További előnye is mutatkozik annak, ha a hőmérsékletet a mintában mérjük. Mindenki, aki DTA-val foglalkozik, megfigyelheti azt a jelenséget, hogy a termikus görbén az endoterm csúcsok maximumainak hőmérséklete az aktív anyag jelenlevő mennyiségének függvénye. Minél kisebb az aktív anyag koncentrációja, annál alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik a csúcsmaximum. DEAN, L. A. (27) tanulmányozta a kaolinit és a halloysit $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ közötti endoterm csúcsának változását a koncentráció függ-

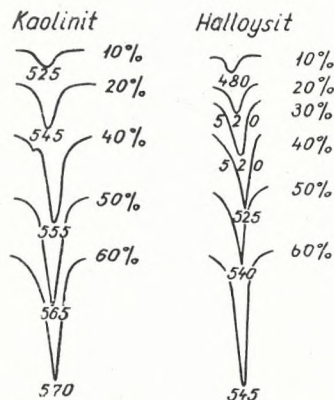
vényében. Mint az 5. ábrából látható, a 10% és 60% kaolinitet tartalmazó minták DTA-görbéjén az endoterm csúcsok maximumai között 45 C° eltérés van.

Ezt a jelenséget a 2. és 3. ábra grafikus ábrázolása segítségével szemléltetően tudjuk értelmezni. A 3. ábrán az AB' egyenes hossza függ az aktív anyag mennyiségétől. Jelentse B_2' pont egy nagyobb anyagmennyiséghez tartozó hőfolyamat csúcsmaximumát. Ha a hőmérsékletet a semleges anyagban mérjük, akkor nyilvánvalóan az első esetben a csúcsmaximum hőmérsékleteként $T_{\max 1}$ -et, a második esetben pedig $T_{\max 2}$ -t észleljük. Ha a hőmérsékletet viszont a mintában mérjük, akkor elméletileg (2. ábra) a mennyiségtől függetlenül mindkét esetben a T_1 hőmérsékletet mérnénk csúcshőmérsékletként. A valóságban pedig (3. ábra) csak kis értékkel különbözik a két csúcshőmérséklet; ezt a rajzon a ΔT_2 távolság ábrázolja.

Elméleti megfontolásaink helyességét tapasztalati adatokkal igazoltuk. Mióta a hőmérsékletet a mintában mérjük, azt észleltük, hogy a koncentrációkülönbségekből adódó 40–50 C°-os csúcshőmérsékletkülönbségek helyett csak 10–15 C°-os csúcstolódásokat kaptunk.

Szerző természetesen tudatában van annak, hogy az itt vázolt magyarázat igen sok hiányosságot tartalmaz, mert csak vázlatosan értelmezi a furatban lejátszódó hőfolyamatokat és pl. nem veszi figyelembe a hőterjedést a mintában vagy a közömbös

5. ábra. Kaolinit és halloysit endoterm csúcsok alumíniumoxiddal hígítva



anyagban. A melléktényezők figyelembevétele mellett azonban a folyamat szemléletes grafikus ábrázolása már nem volna lehetséges.

Az eddig tárgyalt elméleti megfontolások az anyagban lejátszódó hőfolyamat értelmezésére vonatkoztak. Feltétlenül ismernünk kell azonban azokat a további tényezőket is, melyek a DTA-görbe kialakításában szerepet játszanak. Ezek egyike a vizsgálandó anyag szemcse nagysága.

Minden DTA-kutató észleli azt a jelenséget, hogy a minta szemcse mérete befolyásolja a termikus csúcsok alakját, sőt bizonyos esetekben a csúcsmaximum hőmérsékletét is megváltoztatja. KULP, J. L. és TRITES, A. F. pl. a goethit bomlását jelző endoterm maximumának hőmérsékletét figyelte meg a szemcse méretek függvényében. Eredményeiket a következő táblázatban foglalták össze (100):

Szemcse méret	Csúcshőmérséklet C°
80 „mesh”-nél durvább	405
50–80 „mesh”	405
80–100 „mesh”	400
100–120 „mesh”	400
120–200 „mesh”	395
Legfinomabb por	390

Egyes szélsőséges esetekben a porítás fokozása lényegesebben is megváltoztathatja a DTA-görbét, ilyen esetben azonban már a kristályrács elroncsolódása okozza a változást. A dolomit termikus vizsgálatánál erre még visszatérünk.

A hőfolyamatok mechanizmusának tisztázása lehetőséget ad arra is, hogy a szemcseméreteknél a csúcsok kialakulására való befolyását elméletileg indokoljuk. Nyilvánvaló, hogy az anyag elbomlásánál a kisebb méretű szemcsék előbb bomlanak, mint a nagyobbak, mert idő kell ahhoz, hogy a bomlás a szemcse belsejéig terjedjen, különösen, ha a bomlástermékek (vízgőz, széndioxid stb.) eltávozásához idő szükséges. Ha tehát igen finom szemcsék is vannak az anyagban, a bomlás kezdete (3. ábrán A pont) valamivel alacsonyabb hőmérsékleten következik be. Ha a minta szemcsézettsége egynemű volna, akkor az összes szemcsék elvben egyszerre bomlanának el, figyelmen kívül hagyva a mintában való hőterjedés időszükségletét. Egynemű szemcseméret esetén tehát a bomlás a 2. ábrán feltüntetett AB vízszintes mentén történne. Ez a DTA-görbén tûhegyes, keskeny csúcsokkal jelentkezne. Fordítva viszont fennáll, hogy minél változóbb a minta szemcseösszetétele, a csúcsok annál jobban szét húzódnak. Grafikus ábrázolásunkon ez azt jelenti, hogy minél szélesebb határok között változik a minta szemcseösszetétele, annál ferdebb a 3. ábrán az AB' egyenes.

Összegezőképpen tehát azt mondhatjuk, hogy a bomlás kezdeti hőmérsékletét a jelenlevő legkisebb méretű részecskék bomláshőmérséklete szabja meg, a szemcseméretek eloszlása pedig a csúcs alakját úgy befolyásolja, hogy minél heterogénebb a minta szemcseösszetétele, annál szélesebbre (és egyúttal laposabbra) húzódik szét a termikus csúcs. A csúcs alakváltozása természetesen elvben a csúcs területének nagyságát nem befolyásolja.

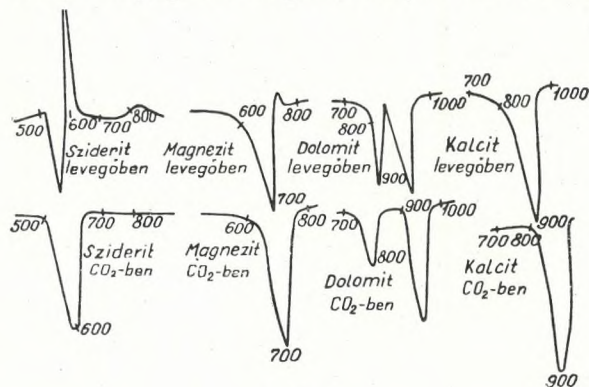
További tényező, amely a termikus görbe alakját befolyásolja, a mintatartó tömb anyagának minősége. Kis hőkapacitású anyagból készült mintatartó tömb pl. az exoterm folyamatoknál keletkező hőből keveset nyel el, ilyen esetben tehát az exoterm csúcs nagyobb. Viszont a tömb termikus állandóságát nagy hőkapacitású anyag jobban biztosítja. A különböző előnyök mérlegelése alapján a kutatók között véleménykülönbség alakult ki e kérdésben. GRUVER és munkatársai pl. kis hőkapacitású és jó hővezetőképességű mintatartót tartanak előnyösnek, ezért platina-tégelyt használnak. Más kutatók viszont éppen a nagy hőkapacitású és rossz hővezetőképességű mintatartó előnyeit emelik ki és kerámia mintatartót alkalmaznak.

A termikus csúcs nagyságát azonos műszerérzékenység mellett jelentékenyen befolyásolja az alkalmazott termoelempár hőkapacitása is. Közvetlenül belátható, hogy a termoelem hőkapacitásának csökkentése növeli a csúcs nagyságát és ezzel együtt a meghatározás érzékenységét. Ennek hatását a készüléktípusok leírásánál fejtjük ki részletesebben.

Olyan termikus folyamatoknál, amelyek gáz alakú terméket eredményeznek, a gáztermék parciális nyomása termodinamikailag várható módon befolyásolja a folyamat teljességre jutását s ezzel együtt a termikus csúcs alakját. A gáznyomásnak a hőbomlásra való befolyását ROWLAND, R. A. és LEWIS, D. R. (145) tanulmányozta. Kísérleteik egyik részét karbonátásványokon végezték. Megfigyelték a termikus csúcsok hőmér-

sékletében — és sokszor alakjában is — mutakozó változásokat attól függően, hogy a bomlás levegőn, vagy CO_2 -atmoszférában történt-e. Eredményeiket a 6. ábra szemlélteti, amelyen a CO_2 hatása a csúcs-hőmérsékletek kialakulására közvetlenül leolvasható. Levegőn a sziderit bomlását közvetlenül követi a kétértékű vas oxidációját jelző exoterm csúcs, ami természetesen a CO_2 -atmoszférában elmarad. A dolomitnak a 6. ábrán is látható sajátos viselkedését (az első csúcs hőmérséklete CO_2 -atmoszférában csökken) a II. részben külön tárgyaljuk.

Már ROWLAND és LEWIS vizsgálataiból kitűnt, hogy egyes csúcsok alakja lényegesen megváltozik, sőt el is tűnik, ha nem levegőben, hanem



6. ábra

közömbös atmoszférában játszódik le a folyamat. Ez minden égésre és oxidációs folyamatra vonatkozik. A csúcsok hőmérséklete és alakja természetesen nagymértékben megváltozik, ha a vizsgálatot vákuumban végezzük. Ez esetben minden olyan folyamat, amely vízgőz- vagy gázleadással jár, a keletkezett termék azonnali eltávozása következtében jelentékenyen meggyorsul, ami a termi-

kus görbék elkeskenyedett, hegyes csúcsain mutatkozik.

Hasonló elvi okból befolyásolja a minta tömörítettsége a termikus csúcs alakját. Ha a minta pora a furatban lazán helyezkedik el, a bomlásból a keletkező gáztermék könnyebben eltávozik, ha azonban a minta erősen tömörített, a gáztermék visszamaradása késlelteti a további bomlást. Kisfokú tömörítettség esetén tehát keskenyebb csúcsot nyerünk, mintha az anyag erősen tömörített. A gyakorlat számára ebből azt a tanulságot vonjuk le, hogy a minta porát a furatban — a reprodukálhatóság érdekében — lehetőleg egyformán tömörítsük.

A melegedés sebessége is befolyásolja a termikus csúcsok alakját és helyzetét. Erre vonatkozó tapasztalatainkat az egyik készüléktípus adatainál részletesen ismertetjük.

Nem tárgyaljuk e helyen azokat a befolyásokat, amelyeket egy másik ásvány zavaró jelenléte gyakorolhat a termikus csúcs kialakulására. A csúcs kialakulását zavarhatja egy másik jelenlevő ásvány azáltal, hogy az is azonos hőmérséklettartományban szenved a hő hatására elváltozást és a csúcsok részben vagy egészben fedik egymást. De van példa arra is, hogy valamely anyag jelenléte ismert vagy eddig még fel nem derített okból befolyásolja a termikus csúcs kialakulását anélkül, hogy ő maga elváltozna. Ezekre a jelenségekre a II. részben esetenként visszatérünk.

A termikus folyamatra vonatkozó megállapítások alapján azoknak a tényezőknek ismeretében, amelyek a csúcsok kialakulását befolyásolják, nyilvánvalóvá válik, hogy a hőváltozást szenvedő anyagra jellemzőbb

érték lesz termikus csúcsainak kezdőhőmérséklete (1. ábra *B* pontja), mint a csúcsmaximumé. Mivel azonban az irodalomban gyakoribb adat az utóbbi, az egyes ásványok termikus görbéinek tárgyalásánál gyakrabban tüntetjük fel a csúcshőmérsékletet, de a görbékről leolvasható a kezdeti hőmérséklet is.

Az eddigiekből látható, hogy a DTA-vizsgálatnál és a termikus görbék értékelésénél igen sok melléktényezőre kell figyelemmel lennünk ahhoz, hogy eredményeink megbízhatóak legyenek. Fokozottan vonatkozik ez arra az esetre, ha a DTA-görbe alapján mennyiségi meghatározást is kívánunk végezni.

A mennyiségi DTA-meghatározások elvi alapja

A SPEIL--KERR és KULP féle összefüggésekből (l. a 8. oldalon) következik, hogy bármely termikus folyamat alatt bekövetkező hőmennyiségváltozás a csúcs által bezárt területtel arányos. Mivel egyazon anyagnál a termikus folyamat alatt mért hőváltozás egyenes arányban van a jelenlevő anyag mennyiségével, ebből következik, hogy a csúcs területe az ásvány koncentrációjának mértéke. Ismételten hangsúlyozzuk azonban, hogy nem minden termikus folyamat alkalmas mennyiségi meghatározásra, csak azok, amelyek az illető ásvány szerkezetére egyértelműen jellemzőek.

A kutatók egy része a csúcskitérés magassági vonalának hosszát tekinti a mennyiséggel arányosnak. Ideális esetben ez valóban helyes eredményt adna, ehhez azonban arra volna szükség, hogy az egyes meghatározásoknál az összes kísérleti körülmények tökéletesen egyezők maradjanak, ami azonban még a legnagyobb gondosság mellett sem érhető el minden esetben. Így a melegeedés sebességében vagy a szemcseméreteken mutatózó kisebb eltérések a csúcsmagasságban lényeges változást okozhatnak, a csúcsterület nagyságát azonban ezek a tényezők kevésbé befolyásolják.

Különböző készülékeken nyert termikus csúcsok mennyiségi meghatározás céljából nem mérhetők össze, mert a csúcs nagysága lényegesen függ a készülék adataitól és a műszer érzékenységétől. Minden mennyiségi meghatározáshoz kalibrálni kell tehát a készüléket, vagyis meg kell határozni, hogy ismert anyagmennyiséghez mekkora csúcsterület tartozik. Sok esetben a kalibrálásnak még arra is ki kell terjednie, hogy a csúcsterület mekkora hőmennyiségnek felel meg az illető berendezésen mérve.

Mielőtt a kalibrálást tárgyalnánk, külön hangsúlyoznunk kell a fokozott gondosságot, amely a mennyiségi meghatározás előfeltétele. Figyelembe kell venni mindazokat a tényezőket, amelyek a csúcs alakját befolyásolhatják. Gondosan kell ügyelni a melegezési sebesség állandóságára. A porrátozt mintát pontosan bemérjük, és a furatba töltéskor ügyelünk arra, hogy egyformán tömörítsük. A porítást mindig ugyanarra a szemcsefinomságra végezzük. Ügyelni kell a berendezés termikus szimmetriájára. A termoelemek forrasztási helyei pontosan a furatok közepébe kerüljenek, a mintatartó tömb pedig a kemence hőszimmetria tengelyében álljon. A folyamat alatt képződött gőzök vagy gázok eltávozása egyfajta mérésnél egyenlő körülmények között történjék. A kvantitatív DTA-vizsgálatok lehetőségeit a legutóbbi időben VAN DER MAREL (120) fejtette ki igen részletesen.

Mennyiségi meghatározáshoz a berendezést rendszerint úgy kalibráljuk, hogy a meghatározandó ásványból és valamilyen termikusan közömbös anyagból változó százalékos arányú mesterséges keveréksorozatot készítünk, meghatározzuk a különböző százalékos összetételhez tartozó csúcsterületeket, és így a nyert értékek segítségével az illető ásvány ismeretlen százalékos mennyisége interpolációval meghatározható. A keveréksorozat elkészítéséhez az ásvány igen tiszta vagy tisztított természetes előfordulását használjuk, vagy mesterségesen állítjuk elő az ásványt laboratóriumban.

A mennyiségi meghatározások pontosságára nézve az egyes szerzők véleménye eltérő. Ez természetes is, mert egyrészt függ a vizsgált anyagtól, másrészt a berendezés érzékenységtől és megbízhatóságától, valamint a keverékben jelenlevő más ásványok zavaró hatásától. Szerencsés esetben a meghatározás viszonylagos hibája nem lépi túl az 1–2%-ot, általánosan azonban 5% vagy annál is több. Igen kis mennyiségben jelenlevő ásvány meghatározása esetén, ha elég nagy műszerérzékenység mellett az ásvány felismerése lehetővé is válik, a mennyiségi meghatározás pontatlansága igen nagy.

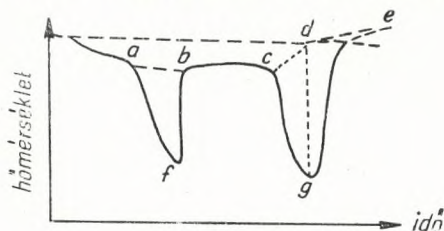
A műszerkalibrálás másik módja az, hogy meghatározzuk a termikus folyamat alatt keletkezett vagy elnyelt hőmennyiség viszonyát a csúcs területéhez. Ilyen méréseket BARSHAD, I. (6) végzett. Kiindulásul ismert olvadáshőjű anyagokat választott. A csúcsterületek planimetrálása helyett a csúcs körvonalai mentén papírt vágott ki és a csúcsterületnyi papír súlyát analitikai mérlegben mérte. Mérőszámot kapott, amely megadta a hőmennyiség és a csúcs által határolt papírdarab súlya közötti összefüggést. Miután meggyőződött róla, hogy a súlymérési módszer a papír egyenletes vastagsága mellett pontos eredményeket ad, a módszer használhatóságát ismert hőmennyiségváltozással járó folyamatokra is kipróbálta és jó egyezést kapott. Azt javasolja a továbbiakban, hogy a hőfolyamatok különbözőségét is figyelembe véve, a víz dehidratációs folyamatánál a gipsz ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) vízleadása, a bomlási folyamatoknál pedig az AgNO_3 és a CaCO_3 bomlása alkalmával elnyelt hőmennyiség legyen a kalibrálás alapja. Ez a módszer alkalmas lehet arra is, hogy két különböző készülék adatait összevethessük.

A mennyiségi DTA-vizsgálatoknak a legnagyobb gondosság mellett is vannak még további nehézségei. Az egyik hibalehetőség a csúcsterület kimérésénél adódik amiatt, hogy a csúcsterület alapvonala sokszor nem állapítható meg pontosan, mivel a csúcs után a változás nélküli szakaszt jelző alapvonal nem tér vissza eredeti irányába, hanem az eredeti alapvonalnál lejjebb vagy feljebb folytatódik (7. ábra). Ennek a jelenségnek az a magyarázata, hogy a termikus folyamat után, pl. vízleadás esetén az anyag eredeti kristályszerkezete módosul, és ezáltal hővezetőképessége is megváltozik. Felmerül most már a kérdés, hogy a csúcsterületet milyen alapvonalal vegyük figyelembe. BERG, L. G. (13) a következő grafikus megoldást javasolja: a csúcsmaximumból merőlegest vonunk a vízszintesre (7. ábra), és az így nyert d pontot összekötjük a csúcs kezdő- és végpontjával, c -vel és e -vel. Szerinte akkor járunk el helyesen, ha csúcsterületként a cqe görbe és a cd és de egyenesekkel határolt területet vesszük figyelembe.

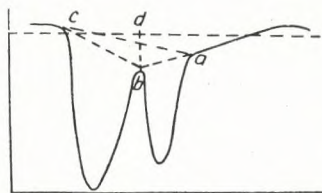
Mennyiségi meghatározásoknál nehézség lép fel akkor is, ha egy

keverékben két olyan elegyrész van, amelyek termikus folyamata közel azonos hőmérsékleten következnek be, vagyis csúcsai részben, vagy egészben fedik egymást. BERG, L. G. a nem teljesen különvált csúcsok területének kimérését is az előzőhöz hasonló grafikus eljárással oldja meg (8. ábra).

Szerző és munkatársa is megkísérelte leküzdeni a mennyiségi meghatározás e nehézségeit. Ha az elméleti részben ismertetett módon a



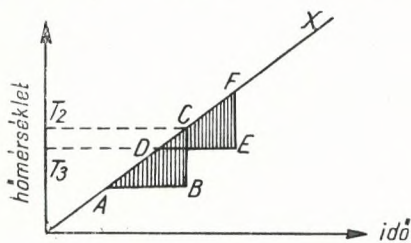
7. ábra



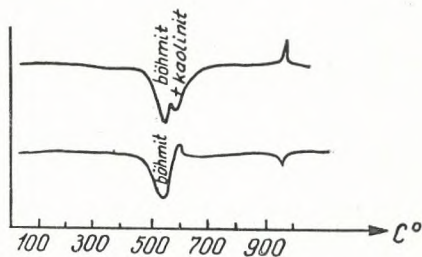
8. ábra

termikus folyamatokat grafikusán ábrázoljuk (2., ill. 3. ábra), akkor két, egymást követő és nem teljesen elkülönült termikus folyamatot a 9. ábrán látható módon tüntethetünk fel.

A két folyamat csúcsai akkor jelentkeznek különváltan, ha az egyik folyamat végpontjának hőmérséklete (T_2) alacsonyabb, mint a következő folyamat kezdőpontjaé (T_3). Ha viszont T_2 magasabb, mint T_3 , akkor az ábrán látható részleges fedés következik be. Mivel a csúcs maximuma és végpontja is függ az elválasztó anyag jelenlevő mennyiségétől, ebből



9. ábra



10. ábra

következik, hogy a vizsgálandó anyag mennyiségének csökkentésével sok esetben sikerül a T_2 hőmérsékletet T_3 -nál alacsonyabbra csökkentenünk, és így a két csúcs külön jelentkezik.

Ha a csúcsok annyira közel vannak, hogy ez sem vezet célhoz, akkor a kérdés megoldásához szerző a következő eljárást alkalmazta (44). A mintatartó tömb egyik furatába tegyük a vizsgálandó keverékminztát, a másik furatba pedig nemcsak a közömbös anyagot, hanem a közömbös anyaghoz a meghatározást zavaró elegyrészt is hozzákeverjük. Néhány kísérlet után elérhetjük, hogy a zavaró elegyrészből kb. annyit keverjünk a közömbös anyaghoz, amennyi a mintában van. Ebben az esetben az ellentétes irányú hőfolyamatok következtében a zavaró elegyrész csúcsa eltűnik a termikus görbéről. Ezzel az eljárással a másik elegyrész csúcsa mérhetővé

válík, és ha szükség van rá, a zavaró elegyrész mennyiségét is megállapíthatjuk az eljárás kapcsán.

A módszer alkalmazását egy példán mutatjuk be. A bauxitvizsgálatoknál gyakori eset, hogy 500—600 C° között a böhmít és kaolinit endoterm csúcsai nem válnak külön, közöttük csak mintegy 20—30 C° különbség van. Ha pl. a böhmít mennyiségének meghatározása a kitűzött feladat, a zavaró kaolinit-csúcsot kell a termikus görbéről eltüntetnünk. Ez esetben a közömbös anyagba kaolinitet kell kevernünk, lehetőleg annyit, amennyi a vizsgálandó mintánkban van. A jelenlevő kaolinit mennyiségét első közelítésben tájékozódó felvétel segítségével meg tudjuk határozni, ha a készülékünkre vonatkozóan ismerjük a kaolinit csúcsterület százalékarányát. Nem zavaró, ha valamivel több kaolinitet keverünk a közömbös anyaghoz, mint amennyi a mintában van, mert ez esetben a kaolinit szokásos endoterm csúcsa helyett azon a helyen kis „exoterm” csúcs mutatkozik, ami a kiértékelést nem zavarja. Az eljárást a 10. ábra termikus görbéi szemléltetik, ez esetben is a kaolinit-csúcs helyén kis „exoterm” csúcs jelzi, hogy a kiegyenlítéshez kissé több kaolinitet használtunk, mint amennyi a mintában volt.

A kiegyenlítési módszer egymással teljes fedésben levő csúcsok esetén is használható. Ilyen esetben annak az elegyrésznek a csúcsát lehet eltüntetni, amelynek jelenlétét és mennyiségét más módszerrel előzetesen meghatároztuk.

Ezt a módszert (röviden kiegyenlítési módszer) szerző a mennyiségi módszer pontosságának növelésére is alkalmazta. Az eljárás a következő: előzetes tájékozódó felvétellel a szokásos módon és a szokásos pontossággal a csúcsterület planimetráálásával meghatározzuk a vizsgálandó ásvány-elegyrész mennyiségét. Ezután egy mesterséges keveréket készítünk, amely a kérdéses elegyrészt a meghatározott mennyiségben tartalmazza. Ezt a keveréket helyezzük a közömbös anyag helyére. A felvételt igen nagy galvanométer-érzékenység mellett újra elkészítjük. Ha a kérdéses csúcs helyén kitérés jelentkezik, az arányos a két százalékos összetétel közötti különbséggel, vagyis az első meghatározás hibáját jelzi. A kitérés területét megmérve, első eredményünket helyesbíteni tudjuk. Ezzel a módszerrel a meghatározás pontosságát nagymértékben sikerült megnövelnünk.

A kiegyenlítési módszer előnye abban is mutatkozott, hogy mindkét furatban azonos anyag lévén, a termikus folyamat kapcsán a hővezetőképességük egyértelműen változott, és így a csúcs után a görbe eredeti alapvonalára jobban visszatért.

A kiegyenlítési módszer különleges alkalmazására nyílt alkalom, amikor fűrási rétegsorokon kellett követni az ásványos összetétel fokozatos változását. A két furatba két egymást követő réteg mintáit helyezve, a termikus görbe közvetlenül adja az ásványelegyrészek arányának megváltozását.

A mennyiségi DTA-vizsgálatok az összes tényezők szem előtt tartása esetén sem mindig megbízhatók, mert lehetnek olyan zavaró belső tényezők is, amelyeket nem lehet kiküszöbölni. Ezek a belső tényezők sok esetben az anyag belső szerkezetének eltéréseiből származnak, de sokszor az is előfordul, hogy valamely járulékos anyag befolyásolja a termikus folyamatot anélkül, hogy maga hőváltozást szenvedne. Ilyen eseteket a részletes tárgyalásnál említünk.

A DTA-készülékek

A differenciális termikus elemzésre ez idő szerint még nem alakult ki egységes készüléktípus. Az egyes kutatók, ill. kutatócsoportok saját céljaiknak megfelelően saját elveik és felfogásuk szerint építik berendezéseiket. Mivel nincs egységesen kialakult készüléktípus, igen gyakori eset, hogy az irodalomban ugyanarról az anyagról két különböző készülékkel készült DTA-görbe között eltérés mutatkozik nemcsak a termikus csúcsok nagyságában, hanem hőmérsékletében is.

LE CHATELIER első vizsgálatai (106) még nem a később kialakult differenciális módszerrel történtek. Ő a vizsgálandó anyagot kemencében egyenletesen és gyorsan felmelegítette és közben platina—platinaródium termoelemmel mérte az anyagban a hőmérséklet emelkedését. A termoelemhez kapcsolt galvanométer tükréről visszaverődő fénycsíkot 2 másodperces időközökben fényképezte. Feltételezve, hogy a kemence melegedése valóban egyenletes, a két másodpercenként fényképezett fényjelek egyenlő távolságközökben következnek. Ha azonban az anyag melegedése egy hőelnyelő folyamat következtében visszamarad, a közök sűrűsödnek, ha viszont hőtermelő folyamat következtében az anyag gyorsabban melegszik, a közök ritkulnak.

A differenciális termoelem-kapcsolás elvét először ROBERTS, A. alkalmazta fémek és fémötvözetek vizsgálatára.

1913-ban a francia akadémia egyik ülésén ugyancsak LE CHATELIER bemutatta WALLACH, R. dolgozatát, amelynek tárgya agyagok termikus vizsgálata volt. Itt már az általunk megszokott termikus görbékkel találkozunk, jelölül annak, hogy a vizsgálat gyakorlati kivitelének elve már hasonló volt a mostanihoz, de a görbék alakja még a módszer kiforratlanságára vall (171).

A korszerű DTA-vizsgálati módszer alapja a HOULDSWORTH és COBB (75) által 1923-ban alkalmazott megoldás. Eszerint a vizsgálandó mintával egyidejűleg és azonos körülmények között hevítünk egy hőhátásra elváltózt nem szenvedő anyagot is, és ehhez az összehasonlító mintához képest kell mérni a vizsgálandó minta hőmérsékletváltozását, nem pedig a kemence hőmérsékletéhez képest, mint ahogyan azt az előző kutatók tették.

Ez az elv már lényegében meg is szabja a módszer gyakorlati kiviteléhez szükséges készülék legfontosabb alkatrészeit. Különbségek csupán az egyes részletek kivitelében vannak.

A DTA-készülékhez szükséges először is egy kemence, amelyben a vizsgálandó mintát felmelegítjük. Szükséges valamilyen mintatartó, amelyben a vizsgálandó mintát és az összehasonlító anyagot elhelyezzük, szükséges a hőmérséklet, ill. a hőmérsékletkülönbség mérése szolgáló termoelempár a hozzájuk tartozó műszerekkel. A legtöbb esetben a műszert kiegészíti egy regisztráló berendezés, ez azonban csak járulékos alkatrésznek tekinthető.

Vegyük sorra a DTA-készülék alkatrészeit, vizsgáljuk meg, hogy a különböző szerzők milyen megoldásokat találtak a legalkalmasabbnak és elemezzük azokat az indokokat, amelyek valamelyik megoldás mellett szólnak.

Kemence. A vizsgálandó minta felhevítésére szolgáló kemencék a különböző kutatóknál igen változatos megoldásúak. A legegyszerűbb típusú tégelykemencétől a szilítbotos nagyteljesítményű kemencéig mindenféle típust alkalmaztak. Az, hogy a különböző teljesítményű és építésű kemencékkel is sikerült aránylag megegyező DTA-görbéket nyerni, azt bizonyítja, hogy a kemence építése nem döntő tényező, ha bizonyos elvi kívánalmaknak eleget tesznek. Az egyik legfontosabb követelménynek látszik az, hogy a kemencében a hőmérsékleteloszlás egyenletes legyen, vagyis a kemence tengelye mentén fellépő hőmérsékletgradiensek azonosak legyenek. Ezt a kutatók úgy igyekeztek elérni, hogy a kemence hőkapacitását és egyúttal a kemence teljesítményét növelték. Ezzel ugyan biztosították az egyenletes hőmérsékleteloszlást, utólag azonban kiderült, hogy a nagy hőkapacitás miatt a kemence lassan melegedett és a hőmérsékletemelkedés egyenletes vezérlése nehézkessé vált. Ennek eredménye, hogy a könnyebb szabályozás érdekében hőszugárzó fűtőtesteket alkalmaztak, amelyet vagy ellenállás-fűtőhuzallal (felmelegítés határa kb. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), vagy szilít-rudakkal (felmelegítés határa $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) oldottak meg.

A kemence elhelyezését illetően gyakoribb, hogy függőleges kemencét használtak a kutatók, amelynek több szerkesztési előnye van. Sokkal egyszerűbb benne a mintatartó rögzítése, mert így a rögzítésre szolgáló alkotóelemekre oldalirányú terhelés nem hat, ezenkívül a fűtőhuzal körkörös vagy függőleges mechanikai terhelése is kedvezőbb. A függőleges helyzetű kemencében viszont könnyebben lépnek fel konvekciós áramok, amelyek kedvezőtlenül befolyásolják a kemence belsejében elengedhetetlen hőszimmetriát. Vízszintes kemence-elrendezés esetén ez talán kevésbé zavar, viszont az oldalirányú terhelés magas hőmérsékleten igen előnytelenül befolyásolja az összeállítás azonos reprodukálhatóságát.

Ha a DTA-vizsgálatokat vákuumban végzik, természetesen még inkább függőleges kemencét használnak, mivel rendszerint harangszerű bura alatt helyezik el a kemencét és a mintatartót.

A készülékek fejlesztése egyre kisebb teljesítményű kemencék felé halad, mert a szerzők az egyenletes hőmérsékleteloszlást inkább más szerkesztési megoldásokkal igyekeznek biztosítani. Az irodalomban közölt valamennyi kemencénél kisebb teljesítményű a 100 W -os kemence, amelyet szerző és munkatársa a később ismertetendő „gyors” DTA-készüléknél a Magyar Állami Földtani Intézetben alkalmaz.

Fűtőhuzal anyagául jól bevált a „Kantál A.” minőség, vastagságának megválasztására pedig a következő gyakorlati tapasztalatok alakultak ki. Mivel a használt fűtőhuzal élettartama felületének watt-teherbírásától függ, ez viszont a fűtőhuzal hőmérsékletével rohamosan csökken, célszerűnek látszik vastag fűtőhuzal alkalmazása. Ebből az következik, hogy a kemence hosszú élettartama érdekében előnyös, ha a kívánt teljesítményt kis feszültség és nagy áramerősség mellett érjük el, vagyis aránylag vastag fűtőhuzalt választunk. A fűtőáramot ilyen esetben legcélszerűbben $10\text{--}20\text{ V}$ feszültséget szolgáltatató transzformátorról vesszük. Ezt kézi szabályozás esetén, de programszabályozó esetén is, ajánlatos egy torroid (variac) transzformátorral szabályozni.

Hőmérsékletszabályozók. Minden kutató hangsúlyozza, hogy a minta egyenletes és reprodukálható felfűtése igen lényeges tényező a DTA-elemzésnél, különösen akkor, ha mennyiségi meghatározásokat is

végzünk. A kemencék egyenletes felfűtésének elérésére igen különböző szabályozókat alkalmaztak.

A legegyszerűbb szabályozás a megadott program szerinti kézi szabályozás a fűtőáramkörbe iktatott változtatható ellenállás vagy torroid (variac) transzformátor segítségével. A változtatható ellenállás vagy transzformátor helyes beállítását ampermérő segítségével ellenőrizhetjük. A szabályozó ellenállást egyenletes sebességű motorral hajtott óraművel is változtathatjuk. Ez a szabályozás azonban természetesen nem egyenlíti ki a hálózati feszültség ingadozásait, amelyek (nagy intézetek terhelt hálózataiban) 10–20%-ot is kitehetnek. Mivel a teljesítmény a feszültségváltozás négyzetével változik, ezek az ingadozások igen károsan befolyásolják az egyenletes felfűtést.

Egyszerű és aránylag megbízható szabályozást nyújtanak az ejtő-kengyeles, tárcsás programszabályozók, melyek kisebb teljesítménynél megbízhatóan működnek. Gyakran előfordul azonban, hogy a vezérlő termoelemek helytelen elhelyezése következtében a szabályozó berendezés, amely az áramot csak ki- és bekapcsolni tudja, állandó ingaszerű ki- és bekapcsolásra tér át a hőmérsékletemelkedés tényleges szabályozása nélkül.

Az eddig említett megoldásoknál sokkal pontosabbak és megbízhatóbbak a visszavezérléssel vagy késleltetéssel működő elektronikus programszabályozók. Ezek működtetése azonban különleges alkatrészeket és állandó szakképzett kezelőszemélyzetet igényel. Az elektronikus programszabályozók nemcsak a megkívánt sebességgel fűtik fel a mintát, hanem programszerinti lehűtésre is alkalmasak, ami sok esetben előny a DTA-vizsgálatoknál.

M i n t a t a r t ó k. DTA-vizsgálatoknál a mintát tömör mintatartó tömb furataiban, tégeleszerű tartóedényben vagy a termoelem forrasztási helyét körülvevő fémhüvelyben helyezük el. A különböző szerzők mintatartóinak nemcsak alakja, hanem anyaga is igen változatos.

A mintatartó alakjának és anyagának igen nagy befolyása van a DTA-görbe alakulására. Erre már az elméleti megfontolásoknál kitértünk.

A mintatartó tömbök fémből vagy szigetelőanyagból készülnek. Fém mintatartóban a hőmérséklet természetesen egyenletesen oszlik el, viszont az endoterm csúcsok laposabbak, mint szigetelő mintatartó esetén. A mintatartó fémanyagára vonatkozóan az a gyakorlati tapasztalatunk, hogy a szin-nikkelnél hőállóbbnak bizonyult a nagy hőállóképességű króm-nikkel acél. Gyakorlatunkban egy ilyen anyagból készült mintatartó tömbön ezernél több fűtés után sem észleltünk méretváltozást.

GRUVER (66) platina mintatartót alkalmazott, amelynek hővezető-képessége az általánosan használt nikkel, vagy króm-nikkel acél mintatartókénál is nagyobb.

A kerámia mintatartóknak kétségtelen előnyei is vannak, de egyik nagy hátrányuk, hogy erősen lúgos kémhatású minták megtámadják, másik hátrányuk, hogy az ismételt felfűtés hatására idővel megrepednek. Pótlásuk természetesen egyszerű, azonban a gyakori mintatartó tömb cserének az a hátránya, hogy minden új mintatartó beállítása a csúcs-területek kalibrálását teszi szükségessé.

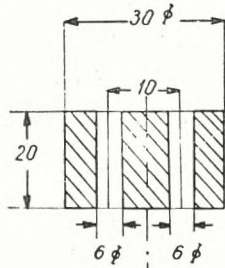
Vannak szerzők, akik nem mintatartó tömböket használnak, hanem tégelekbe helyezik a mintát (pl. VITAL', 169), mások (HEROLD és PLANJE, 73) a termoelem forrasztási helyeit képezik ki mintatartókká. Gyakoribb

megoldás, hogy a termoelem forrasztási helyeit fémhüvellyel veszik körül és ebbe helyezik a vizsgálandó mintát és az összehasonlító anyagot.

Mintatartó tömb használata esetén a minta és a közömbös anyag részére két, három, négy, sőt párhuzamos meghatározások esetén még több furatot alkalmaznak. A furatok elhelyezésénél nem szabad szem előtt téveszteni, hogy a minta és a közömbös anyag hőszimmetriája legyen (felfűtésekor hőmérsékletük valóban csak akkor térjen el egymástól, ha a mintában változás következik be). Szerző tapasztalata szerint a két-furatos megoldással a hőszimmetria legkönnyebben biztosítható.

A szerző gyakorlatában jól bevált hőálló króm-nikkel acéltömb méretezett rajzát a 11. ábra mutatja be.

Termoelemek. A kemence hőmérsékletének mérésére, továbbá a vizsgálandó minta és az összehasonlításra szolgáló közömbös anyag



11. ábra.

Hőálló króm-nikkel
acél mintatartó tömb

hőmérsékletkülönbségének mérésére általánosan termoelempárokat használnak. A DTA irodalmában a legkülönbözőbb anyagú termoelempárok használatára van példa. A nem nemesfém-ből készült termoelemek használatát főként viszonylag nagyobb érzékenységük indokolja. Gondoljunk pl. arra, hogy a kaolinit endoterm csúcsánál a szokásos mintamennyiségnél (0,2–0,5 g) a minta és a közömbös anyag között 10–15 °C hőmérsékletkülönbség lép fel. Ez a hőmérsékletkülönbség platina–platinaródium termoelemnél mindössze 100 μ V nagyságrendű feszültséget eredményez. Ennek a viszonylag kis feszültségnek észlelése csak nagy érzékenységű mérőműszerrel lehetséges. Sokan tehát inkább nem nemesfém termoelemet használnak, így pl. kromel/alumel vagy vas/konstantán elemet, amelynek feszültsége a platinaénak kb. ötszöröse, és így egyszerűbb mérőműszerek használata válik lehetővé.

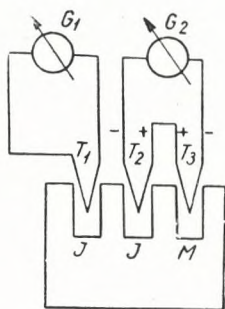
A nem nemesfém-ből készült termoelemek hibája azonban, hogy sok minta megtámadja őket, ezáltal szennyeződhetnek, feszültségük pedig szennyezésre igen érzékeny. A hibát növeli még az, hogy a differenciáltermoelem egyik forrasztási helye a mintában, a másik közömbös anyagban van. A szennyeződések rendszerint csak az egyik forrasztási helynél lépnek fel s aszimmetriát okozva a fellépő hibát halmozzák. A nem nemesfém-ből készült termoelemek másik hátránya, hogy 1000 °C körül korróziójuk jelentékeny. Ezek azok a szempontok, amelyek kisebb érzékenység ellenére is a platina–platinaródium termoelem használatát tüntetik fel előnyösebbnek.

A nem nemesfém-ből készült termoelemek hibája azonban, hogy sok minta megtámadja őket, ezáltal szennyeződhetnek, feszültségük pedig szennyezésre igen érzékeny. A hibát növeli még az, hogy a differenciáltermoelem egyik forrasztási helye a mintában, a másik közömbös anyagban van. A szennyeződések rendszerint csak az egyik forrasztási helynél lépnek fel s aszimmetriát okozva a fellépő hibát halmozzák. A nem nemesfém-ből készült termoelemek másik hátránya, hogy 1000 °C körül korróziójuk jelentékeny. Ezek azok a szempontok, amelyek kisebb érzékenység ellenére is a platina–platinaródium termoelem használatát tüntetik fel előnyösebbnek.

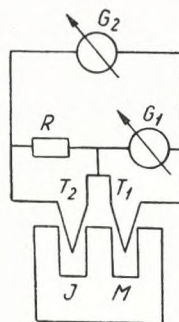
A termoelemszálok legalkalmasabb vastagságára is a tapasztalat nyújt gyakorlati irányelvet. A reprodukálhatóság szempontjából fontos, hogy a termoelemek forrasztási helyei a mintatartó furatának mindig ugyanarra a helyére kerüljenek. Ez a követelmény vastag, tehát merevebb termoelemszál esetén könnyebben elérhető. A vastag termoelemhuzaloknak viszont nagy a hőkapacitásuk, ami a termoelem érzékenységét csökkenti, a nagyobb átmérőjű termoelemszálok jobb hővezetése következtében pedig a termikus csúcsok laposodnak el. Legjobban bevált a 0,3 mm átmérőjű termoelemhuzal, amely mindkét követelménynek leginkább megfelel.

A forrasztásnál arra kell ügyelni, hogy ne használjunk túlságosan magas hőmérsékletű lángot, mert a ródiumból párolgása következtében könnyen veszteség állhat elő és ez a feszültségértékeket is megváltoztatja. Arra is vigyázni kell, hogy forrasztáskor idegen fémszennyezés ne kerüljön a termoelem anyagába, mert pl. ha a platinába 0,3% vas szennyezés kerül, 1000 C°-nál kb. 4 mV (vagyis 400 C°) eltérés mutatkozik.

A forrasztási gömbök lehetőleg minél kisebbek legyenek, mert ezzel növeljük az érzékenységet. Fontos, hogy a mintába és a közömbös anyagba helyezett forrasztási gömbök egyenlő nagyságúak legyenek, mert különben aszimmetria következtében feszültségkülönbség lép fel. Arról, hogy a két forrasztási gömb esetleges különbözősége nem okoz-e feszültségkülönbséget, legjobb kísérletileg meggyőződni. Az ellenőrzés úgy történik, hogy mindkét forrasztási helyet közömbös anyagba helyezve a kemencét fel-



12. ábra. A termoelemek szokásos kapcsolásának vázlata



13. ábra. Termoelemek hídszerű kapcsolása FÖLDVÁRINÉ és KLIBURSKY szerint (44).

hevítjük és a differenciáltermoelem feszültségét teljes galvanométer-érzékenység mellett figyeljük. Szimmetrikus elrendezés esetén a galvanométer nem tér ki. Ha a galvanométer valamelyik irányban kitér, meg kell állapítanunk, hogy az aszimmetria a termoelemben van-e, vagy a rendszer (pl. a kemence) egyéb aszimmetriájától ered. Ha a termoelemeket megcseréljük és ezzel a kitérés is ellenkező irányúra változik, a hibát a termoelemben kell keresnünk. Ha a kitérés iránya a termoelemek megcserélésekor nem változik, a hiba valószínűleg a kemence egyoldalú sugárzásától származik, ami a kemence tengelymenti elforgatásával küszöbölhető ki.

A termoelemek szimmetriájával szemben támasztott követelmény igen szigorú. Ha meggondoljuk, hogy a DTA-görbéken már az 1–2 C° hőmérsékletkülönbségnek megfelelő csúcsokat is észlelni akarjuk, ez azt jelenti, hogy a termoelemben 1 μ V-nyi aszimmetriás feszültségnek sem szabad mutatkoznia. Az általunk használt, alább ismertetendő termoelemek-kapcsolás esetén módunk van a két termoelem kis feszültségkülönbségeit azáltal is kiegyenlíteni, hogy a hídkapcsolásban a hőmérsékletmérő műszer belső ellenállását kiegyenlítő potenciométert a szükséghez képest kissé megváltoztatjuk.

Termoelemek kapcsolása. A termoelemek szokásos kapcsolása szerint a minta és a közömbös anyag hőmérsékletkülönbségét két

egymással szembekapcsolt termoelemmel, a differenciál-termoelempárral mérik, a mindenkori hőmérsékletet pedig újabban legáltalánosabban egy harmadik furatban elhelyezett közömbös mintába süllyesztett egyszerű termoelemmel (12. ábra).

Az elméleti részben kifejtett indokoknál fogva helyesebbnek tartottuk a mindenkori hőmérsékletet is a mintában mérni, ezért a termoelemek kapcsolását a következőképpen oldottuk meg. Két termoelem forrasztási helyünk közül az egyik a mintába, a másik a közömbös anyagba kerül. A kapcsolást úgy oldottuk meg, hogy a mintába helyezett termoelemmel a minta hőmérsékletét is mérni tudjuk (13. ábra). A vizsgálandó mintába (M) helyezett T_1 termoelem és a semleges anyagba (I) helyezett T_2 termoelem egymással szembe kapcsolva a G_2 galvanométeren méri a minta és a közömbös anyag között fellépő hőmérsékletkülönbséget. A T_1 termoelemhez kötött G_1 galvanométer pedig a minta hőmérsékletét méri. A kapcsolást azáltal tesszük szimmetrikussá, hogy a T_2 termoelem két szárához G_1 galvanométer belső ellenállásával egyenlő ellenállást iktatunk (R).

LODDING és STURM (113) több differenciáltermoelem sorbakapcsolásával növeli a készülék érzékenységet.

M é r ő m ű s z e r e k. A hőmérsékletmérő és a hőmérsékletkülönbségmérő műszerekkel szemben eltérő követelményeink vannak.

A hőmérsékletmérő műszerrel szemben az a követelmény, hogy a vizsgálandó minta hőmérsékletét pontosan kövesse, ezért lehetőleg laboratóriumi minőségű és pontosságú műszereket választunk. Legalkalmasabb a 0,5% pontosságú tükröskálás mérőműszer.

Minthogy kis feszültségek méréséről van szó, ezek a műszerek akkor mutatnak pontosan, ha belső ellenállásuk sokszorososa (lehetőleg több mint százszorososa) a termoelemek ellenállásának. Arra is ügyelnünk kell, hogy ezeket a műszereket úgy kalibráljuk, hogy belső ellenállásukhoz $2\ \Omega$ vezetékellenállást is hozzászámítsunk. Annyi ellenállást szükséges tehát elé kötnünk, hogy a termoelemek ellenállását $2\ \Omega$ -ra egészítse ki.

Itt említjük meg, hogy sok kutató a termoelemek hideg pontjait DTA-vizsgálatoknál termosztátban tartja. Egészen pontos méréseknél ez természetesen helyes, de 1000 C° -os hőmérsékletkülönbségnél a hideg pontoknak $1\text{--}2\text{ C}^\circ$ -kal való ingadozása nem befolyásolja a mérési eredményeket.

Igen kényelmes megoldás a KURNAKOV által meghonosított módszer, mely szerint a minta hőmérsékletét a hőmérsékletkülönbségméréssel egyidejűleg tükrös galvanométerrel regisztrálják. Ezáltal elesik annak szükségessége, hogy 50 vagy 100 C° -onként külön fényfelvillanással jelezzük a felvételen a hőmérsékletet.

Az elektronikus mérőműszerekkel működő készülékeknél egyidejűleg történik a minta hőmérsékletének, ill. a minta és a közömbös anyag hőmérsékletkülönbségének rögzítése.

A hőmérsékletkülönbségek mérésére legcélszerűbb a differenciál-termoelemhez kapcsolt tükrös galvanométert használni. Erre a célra kis belső ellenállású műszert kell választanunk, mert minél kisebb a galvanométer belső ellenállása (legjobb $2\text{--}50\ \Omega$ -ig), annál érzékenyebben tudunk kis hőmérsékletkülönbségeket kimutatni. Legalkalmasabb tehát a 10^{-8} A érzékenységu és legfeljebb $50\ \Omega$ belső ellenállású tükrös galvanométer.

A galvanométer lehetőleg rezgésmentesen legyen felállítva. A fényjel akkor a legjobb, ha a vetítőlámpa kondenzora az izzószál képét a galvanométer tükrében képezi le, viszont a vetítőlámpa kondenzora előtt levő rés képét a galvanométer tükre előtt levő lencse a fényérzékeny papíron képezi le.

A fent megadott érzékenységu galvanométerek esetén teljesen elegendő, ha a regisztráló dobot a galvanométertől mintegy 50—100 cm-nyi távolságra helyezzük el. Természetesen a galvanométer előtt levő lencse gyújtótávolsága is ennek megfelelően változtatandó.

A tükrös galvanométer kiegészítő tartozéka az érzékenységszabályozó, amellyel reprodukálható módon változtathatjuk a galvanométer érzékenységét. Az érzékenységszabályozó lehetőleg Ayrton-kapcsolású legyen, hogy ne változtassa a galvanométer lengésidejét, azonkívül többfokozatú legyen, hogy a legkisebb kvarcsúctól pl. a legnagyobb kalcitcsúcsig minden kitérést regisztrálhassunk.

Az elektronikus regisztráló készülékeknél (pl. Speedomax) mindez természetesen nélkülözhető, mert az elektronikus készülékeknek igen nagy a bemenő-ellenállásuk. Az elektronikus regisztrálásnak az az előnye, hogy mivel a regisztrálást írószerkezet végzi (97), így a vizsgálat alatt a folyamat minden részlete azonnal megfigyelhető. Bár ezek a készülékek automatikusan ellenőrzik önmagukat, használatuk mégis sokkal több feltételen alapszik, mint a tükrös galvanométereké.

Regisztráló berendezés. Legegyszerűbb megoldás, ha a galvanométer tükréről visszavert éles fényjelet egy kb. 0,1—0,2 mm-es résen át fényérzékeny papírra vetítjük. A fényérzékeny papírt óraművel forgatott hengerre rögzítjük. A papír elfordulási sebességét a termikus vizsgálat időtartamával kell összehangba hozni. Gyakorlatban jól bevált az a megoldás, hogy az egész regisztráló-rendszert fényt át nem eresztő dobozban helyezzük el. Ezzel lehetővé válik az, hogy a vizsgálatot világos helyiségben végezzük. Ilyenkor célszerű a fényjel útjába helyezett 45°-os szögállású tükörrel a fényt megosztani és a dohoz fedelén levő homályos skálára is kivetíteni, hogy a fényjel mozgását a meghatározás alatt is ellenőrizhessük. Alkalmas papírszélesség 10—12 cm, jól használhatók e célra az elektrokardiográf papírok.

Készüléktípusaink

Eddigi gyakorlatunkban két készüléktípus vált be legjobban. Mindkettőt magunk szerkesztettük. Az egyik az eddigiekben ismertetett elvek szerint épített és a szokásos 10 C°/perc melegezési sebességgel használható DTA-berendezés, amellyel eddig több mint 200 vizsgálatot végeztünk el. A másik készülékkel sokkal nagyobb melegezési sebesség érhető el, legalkalmasabbnak a 80 C°/perc sebesség adódott.

1. 10 C°/perc melegezési sebességgel működő készülék. A kemence hőmérsékletemelkedésének előírt egyenletes szabályozását csak úgy tudjuk könnyen biztosítani, ha a kemence hőmérséklete gyorsan követi a szabályozó szerkezet elmozdítását. Ez a kemence hőkapacitásának csökkentésével érhető el. Ennek érdekében a porcelángyönggyökkel szigetelt fűtőhuzalt a szokásostól eltérően, a kerámiacső belső felületére tekercsel-tük. Ily módon elértük, hogy a fűtőhuzal közvetlenül a mintatartó tömbre

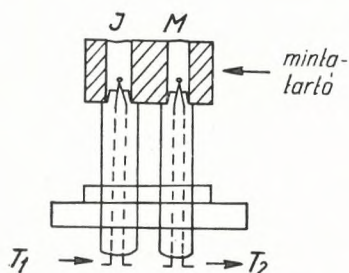
sugározza a hőt és a kemence áramának szabályozását mindössze csak egy-két perc késéssel követi a mintatartó tömb hőmérsékletváltozása. Így elértük, hogy a teljes felfűtés alatt kb. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ eltéréssel betartható az előírt melegedési sebesség. Ennek a fűtőtest-megoldásnak nagy előnye, hogy a fűtőszál és a mintatartó tömb között kicsi a hőmérsékleti gradiens, kb. $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ -enként. Ezzel az a gyakorlati előny jár, hogy a fűtőhuzalt a tömbben kívánt hőmérséklet elérésére nem kell fölöslegesen túlhevíteni, ami a kemence hosszú élettartamát biztosítja.

Az általunk használt kemence kerámiacsövének belső mérete kb. 70 mm, „Kantál A.” fűtőhuzalunk átmérője 0,7 mm, maximális teljesítménye 450 W. A kemencét a mérés megkezdése előtt függőleges helyzetben ráborítottuk a mintatartó tömbre úgy, hogy a tömb a fűtőtér közepébe kerüljön. A kemence egyenletes melegedését szinkronmotoros óraszerkezettel változtatott ellenállás segítségével biztosítottuk.

A mintatartó tömb 30 mm átmérőjű és 20 mm magas króm- és nikkeltartalmú tűzálló acélból készült henger (11. ábra).

Termoelemként 0,3 mm átmérőjű Pt/PtRh termoelempárokat használtunk a 13. ábrán látható kapcsolásban.

A mintatartó tömb és a termoelemek elhelyezésénél és rögzítésénél gondot fordítottunk arra, hogy a hőszimmetria követelményének eleget tegyünk, a rögzítés reprodukálható legyen, és hogy a mintatartó tömb



14. ábra. A mintatartó elhelyezése

rögzítésére ne vigyünk a kemence belső terébe újabb építőelemet, amely a rendszer hőtehetetlenségét növelné. A mintatartó rögzítésére a T_1 és T_2 termoelemek szigetelő porcelánjai szolgálnak. A termoelemeket már a kemence izzítóterén kívül, hőkorrozótól védetten helyeztük el (14. ábra).

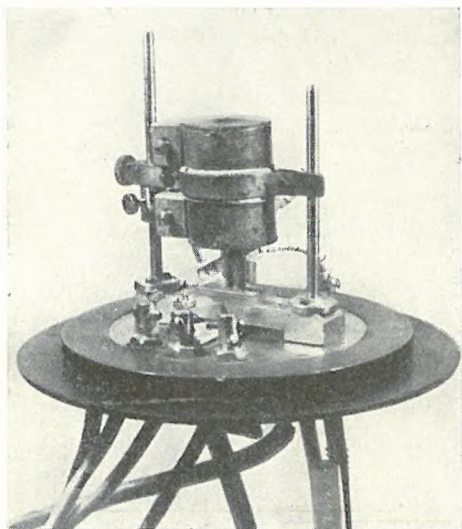
Azáltal, hogy a termoelemvédő porcelánok a mintatartó furatába illeszkednek, a termoelemek mindig központosan állnak, ami a mérések reprodukálhatósága végett igen lényeges. E megoldás további előnye, hogy a mintatartó forgásszimmetriája folytán a mintatartónak a hevítés következtében fellépő alakváltozásai a mérést nem befolyásolják.

Regisztráló berendezésünk motorral hajtott henger, amelyre fényérzékeny papír van erősítve. A fényérzékeny papíron a galvanométer tükréről visszaverődő fényjel nyomot hagy.

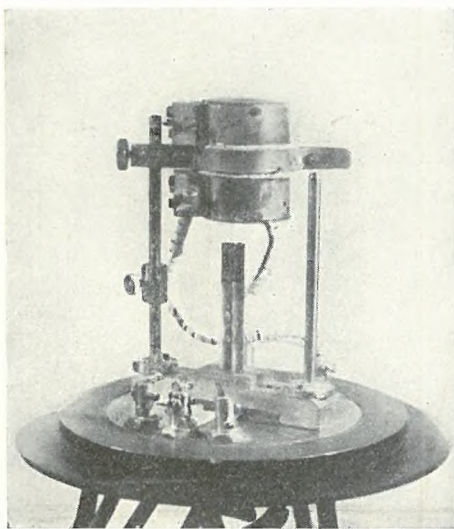
2. „Gyors” DTA-készülék. Ezt a készüléktípust 1955. évben alakítottuk ki és első eredményeinket már közzétettük (45, 85). A készülék kissé módosított változatát azóta a Földtani Intézetben sorozatvizsgálatok gyors elvégzésére évek óta jó eredménnyel alkalmazzuk. A készülék fényképét a 15. ábrán mutatjuk be.

Az eredeti „gyors” DTA-készülék (85) arra szolgált, hogy elvileg eldöntsük, a gyors hevítés okoz-e változást a DTA-görbe alakulásán. A kezdeti kísérletekből kiderült, hogy a tízszeresére növelt hevítési sebesség a görbék lefutásában lényeges változást nem okozott, így a készüléket a gyakorlat igényei szerint átalakítottuk. Eredetileg vízszintes helyzetű kemencét alkalmaztunk, és a minta teljesen zárt térben bomlott el. Mivel a keletkezett reakciótermékek így nehezen távozhattak el, a görbék

csúcsai kissé ellaposodtak. Hátrányos volt még az is, hogy a vizsgálat után sok esetben az összesült anyagot nehezen tudtuk eltávolítani. Készülékünk új elrendezését ezért a következőképpen választottuk: függőleges helyzetű kemencét vettünk, amelynek egyenletes hőelosztását egy vastagfalú kvarccső biztosítja. Ez a 14 mm belső átmérőjű kvarccső a kemence belső felülete. A kvarccső külső felületére 2 mm emelkedésű menetet vágattunk, amely az 1,4 mm vastag „Kantál A.” fűtőhuzalt tartja. A fűtőhuzal összellenállása kb. $1\ \Omega$. A kemence külső fala egy 60 mm



15. ábra. „Gyors” DTA-készülék (mérés közben)



16. ábra. „Gyors” DTA-készülék, a kemence a mintatartó hüvelyekről felemelve (mérés után)

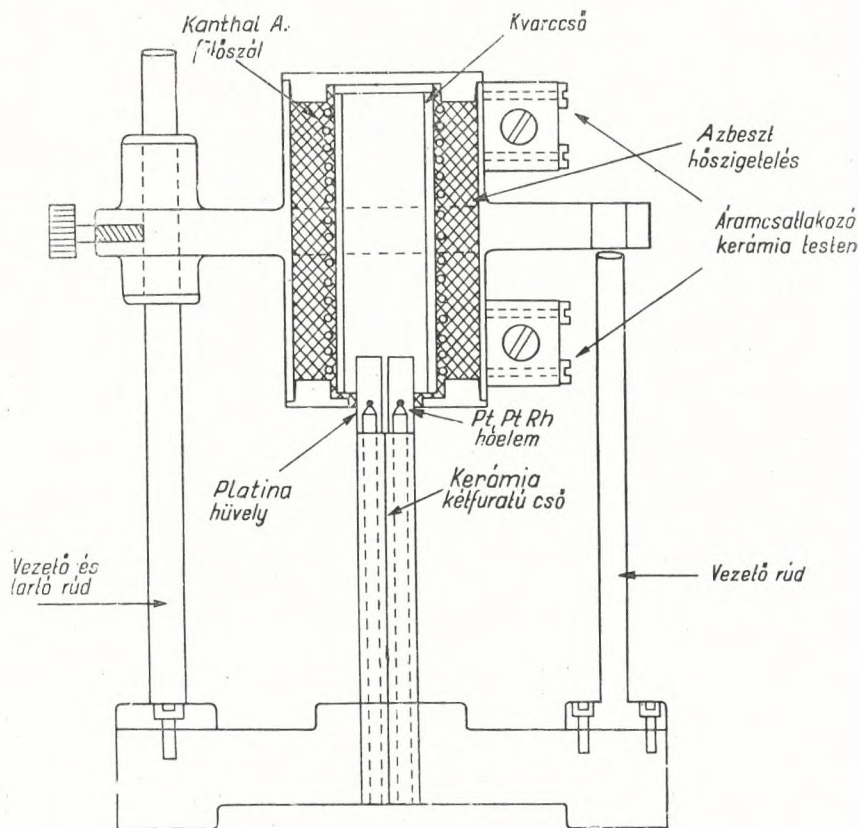
hosszú és 50 mm átmérőjű sárgaréz-hüvely, amely a szigetelt áramvezetéseket is tartja. A réz kemenceburkolat és a fűtőhuzal között azbeszt hőszigetelés van. A kemencetestet egy bilincs fogja át, amely lehetőséget nyújt arra, hogy a kemencét tengelye körül elforgassuk és így az esetleges hőaszimmetriát kiegyenlítsük. A kemencét tartó bilincs egy 6 mm átmérőjű oszlopon fut, ezen a kemence le- és felcsúsztatható. A kemencetartó kengyel másik vége villás, egy másik 6 mm-es oszlopot fog közre, ezáltal a kemence mindig ugyanarra a helyre visszaállíthatóan rögzíthető (17. ábra)

A mintatartó két nikkel- vagy még inkább platinahüvely, amelyeket a termoelemek kétfuratú porcelán szigetelői tartanak (16. ábra). Ezek a 6 mm átmérőjű porcelán szigetelők a kemence égésterén kívül állnak. A mintatartó hüvelyek fala 0,3 mm vastag nikkellemezzel, átmérőjük 5 mm, magasságuk 15 mm. Ezekbe kerül a kb. 200 mg vizsgálandó minta és ugyanennyi közömbös anyag.

Itt is Pt/PtRh termoelemet használunk, kapcsolásuk ugyanaz, mint az előbb leírt készüléknél.

A mérőműszerek ugyanazok lehetnek, mint az előző készüléknél, azzal a kikötéssel, hogy a hőmérsékletkülönbségek észlelésére gyorslengésű galvanométert kell használni (időállandó 0,1 sec).

A regisztráló berendezésről csak annyi a megjegyzésünk, hogy a papír elfordulási sebességét a meghatározás gyors menetével összehangba



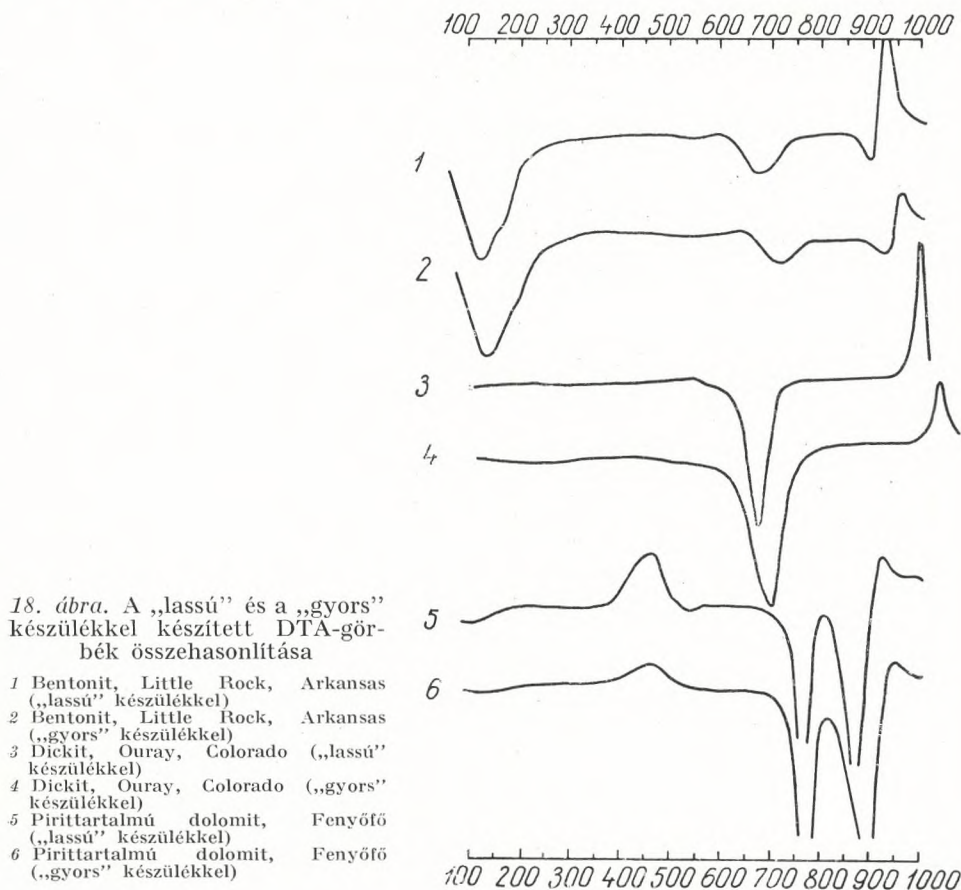
17. ábra. A „gyors” DTA-készülék rajza

kell hoznunk, ez kb. 2 cm/perc. A nagy papírsebességhez természetesen erősebb regisztrálólámpa kell (kb. 5–6 W).

A 18. ábrán néhány anyag DTA-görbéjét közöljük a „lassú” és a „gyors” készülékkel párhuzamosan felvéve. Mint látható, a görbék jól egyeznek, különbség csak annyi, hogy a csúcsok a gyors készülékkel felvett DTA-görbéken kb. 20–30 C°-kal magasabb hőmérsékletek felé tolódnak. Ez természetesen nem zavar, ha az összehasonlító mintáinkat is hasonló körülmények között vesszük vizsgálat alá.

Jelentős azonban az érzékenység-különbség a két készülékkel nyert DTA-meghatározások között. Annak ellenére, hogy mindkét készülékhez ugyanazt a tükrös galvanométert használtuk, továbbá ugyanolyan méretű Pt/PtRh termoelemeket, azonkívül a „gyors” készüléknél a galvanométer

érzékenységet szabályozó ellenállást kb. kétszeresére növeltük, mégis a „lassú” készülék esetében kb. 0,4–0,5 g bemérés mellett nyertünk olyan nagyságú csúcsterületeit, mint a „gyors” készülékünkénél 0,10–0,15 g bemérés esetén. Ez röviden azt jelenti, hogy a „gyors” készüléknek kb. nyolcszor nagyobb az érzékenysége. Ismételten hangsúlyozni kell tehát itt



is, hogy mennyiségi meghatározások esetén mennyire fontos a kemence melegedésének egyenletessége ahhoz, hogy összemérhető csúcsterületeket nyerjünk. Az érzékenység növekedésére meg kell jegyeznünk, hogy ez különösen endoterm folyamatoknál szembetűnő.

Összegezve tapasztalatainkat, megállapíthatjuk, hogy a „gyors” készülék minden minőleges, sőt tájékoztató jellegű mennyileges meghatározás esetén is jól használható, és csupán a nagyobb pontosságot igénylő vizsgálatoknál szükséges a lassúbb felfűtési sebességű készülék.

II. AZ ÁSVÁNYOK DTA-GÖRBÉINEK RÉSZLETES LEÍRÁSA

Ebben a részben az egyes ásványok DTA-eredményeit mutatjuk be. Az összeállítást részben irodalmi adatok alapján, részben hazai előfordulások vizsgálata alapján készítettük. Sok esetben kitérünk olyan ásványok keverékeinek görbéire is, melyek a természetben gyakran fordulnak elő egymás mellett. A termikus görbéken mutatózó csúcsok értelmezését a legtöbb esetben meg tudjuk adni. Rámutatunk azokra a körülményekre is, melyek bizonyos esetekben a görbék kialakulását befolyásolják.

Az ásványokat ásványosztályokba csoportosítva tárgyaljuk, a SZÁDECZKY által bevezetett (162) és KOCH és SZTRÓKAY által alkalmazott (87) sorrend szerint rendeztük. Természetesen csak azokat az ásványosztályokat, ill. azokon belül csak azokat az ásványokat tárgyaljuk, amelyeknek DTA-görbéje jellemző, ill. ismeretes.

A különböző szerzők által különböző érzékenységgel felvett és különböző méretarányokban közölt DTA-görbéket egységes méretre rajzoltuk át anélkül, hogy a görbéken ezzel bármilyen lényegbeli változtatást végeztünk volna.

1. Terméselemek

A terméselemek meghatározása fizikai és kémiai módszerekkel általában egyszerű feladat, így ezekre a DTA-módszert nem szokták alkalmazni. Elvben természetesen mód van ez esetben is a DTA-vizsgálatra akkor, ha az elemnek halmazállapotváltozása vagy módosulatváltozási pontja azokon a hőmérséklet határokon belül van, amelyekre a DTA-módszert alkalmazni szokták. Mivel az elemek fizikai állandói ismertek és hozzáférhetők bárki számára, mindenki eldöntheti az alkalmazás lehetőségét esetről esetre.

2. Szulfidok

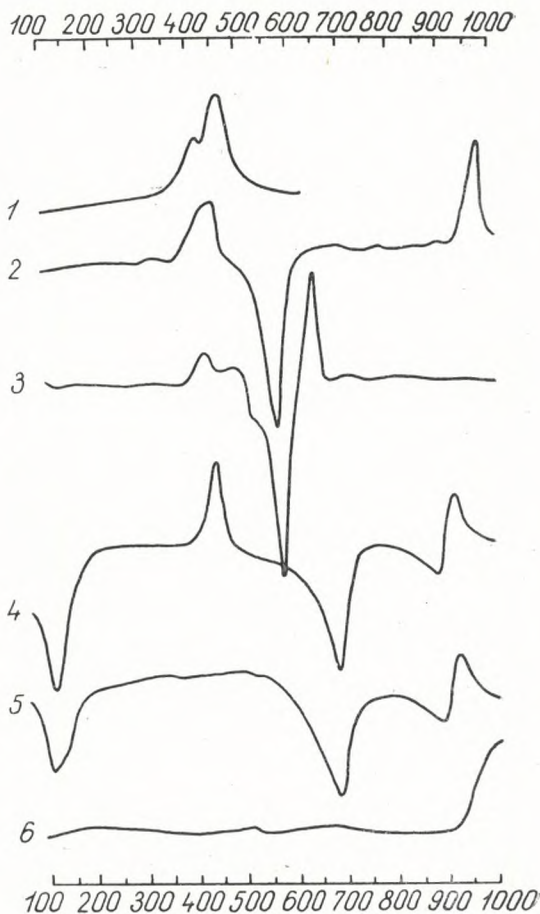
A szulfidok DTA-vizsgálatára aránylag kevés az irodalmi adat. A pirit az egyetlen szulfid-ásvány, amelynek görbéjével lépten-nyomon találkozunk, mint gyakori szennyezéssel. A pirit DTA-görbéjére jellemző, hogy a pirit oxidációja következtében $400-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ között exoterm csúcsa van. Az exoterm csúcs alakja igen változatos, nem egyszer kettős is, ami a pirit szemcseméretétől, de esetleg módosulatbeli különbözőségektől is származhat. KONTA J. (88) szerint a melnikovit oxidációja $415\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, a

markazité 440 C°-on, a jól kristályosodott pirité pedig 460—470 C° körül következik be. Az Fe és S között viszonylag a piritben a legerősebb a kötés.

Olyan esetben, amikor valamely ásvány kimutatását a piritcsúcs zavarja, mód van rá, hogy a csúcsot kiküszöböljük azáltal, hogy a meghatározást közömbös atmoszférában végezzük. A 19. ábra 5. görbéje ezt mutatja be. Figyelni kell arra, hogy a mintában mindig lehet szerves anyag, amelynek oxidációja sokszor hasonló hőmérséklet-tartományokban következhet be, mint a pirit és a rokon szulfidok oxidációja. Bár a görbe alakja a gyakorlott elemző számára elárulja a különbséget — a szerves anyag elégeése ugyanis általában jobban széthúzódnó, terjedelmesebb exoterm csúcsot eredményez, mint a pirit oxidációja — mégis a meghatározásnál kellő óvatossággal kell eljárunk.

Piriten kívül egy szfalerit-görbét mutattunk be KAUFMANN és DILLING szerint (78) a (19. ábra 6. görbéje). A szfalerit 1020 C°-on hexagonális wurtzittá alakul át, ezt a reakciót azonban az ásvány ugyanebben a hőfoktartományban bekövetkező heves oxidációját jelző exoterm csúcs az ábrán láthatóan elfedte.

Mint említettük, egészen másképpen alakulnak természetesen a pirit — és általában a szulfidok — DTA-görbéi, ha vizsgálatuk közömbös atmoszférában, pl. nitrogénben történik. HILLER, J. E. és PROBSTHAIN, K. (74) ennek érdekében készülékmódosításokat végeztek: a készülék alkatrészeit úgy választották meg, ill. úgy módosították, hogy a szulfidok bomlásakor vagy megolvadásakor előálló korrózióvesztélyt a lehetőség szerint csökkentse. Termoelemként 0,7 mm átmérőjű Ni/CrNi elempárt használtak, amelyet Pythagoras-csőbe bujtatva védték a korróziótól. Bár az érzékenység így némileg csökkent, vizs-



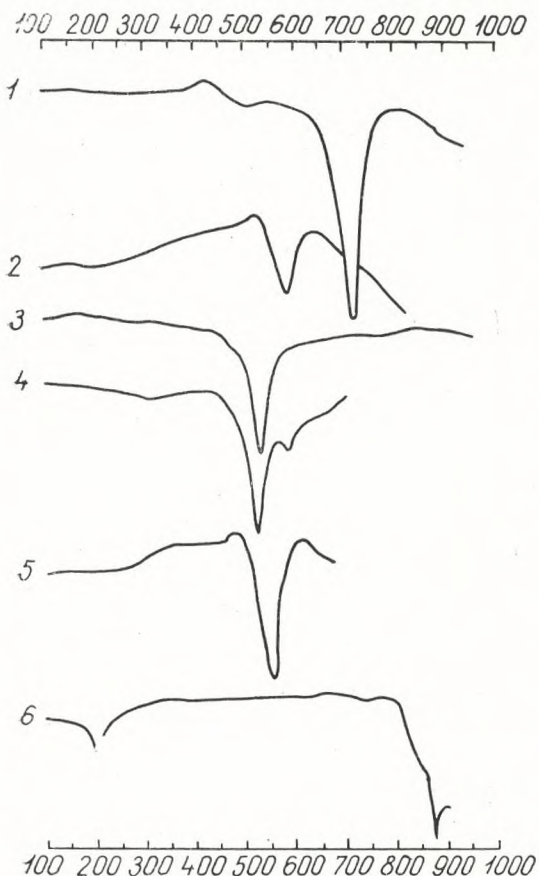
19. ábra. Szulfidok DTA-görbéi

- 1 Kettős piritcsúcs (SOVERI, 159)
- 2 Pirites kaolin (Velencei-hegység) (MÁFI, 1954)
- 3 Pirites sziderit (Rudabánya) (MÁFI, 1954)
- 4 Bentonit (Wyoming) + 1 % pirit, levegőben (ROWLAND és LEWIS, 145)
- 5 Bentonit (Wyoming) + 1 % pirit, nitrogénben (ROWLAND és LEWIS, 145)
- 6 Szfalerit (Joplin, Missouri) (KAUFFMAN és DILLING, 78)

gálataikhoz kielégítőnek bizonyult. Mintatartó anyagként kerámiát vagy más alkalmas nemfémes anyagot választottak.

HILLER és PROBSTHAIN vizsgálatainak eredményét a 20. ábrán mutatjuk be.

A pirit 616 C°-nál kezdődő $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$ bomlása nagy endoterm



20. ábra. Szulfidok DTA-görbéi nitrogénben, HILLER és PROBSTHAIN (74) szerint

- | | |
|--------------|----------------------|
| 1 Pirit | 4 Covellin levegőben |
| 2 Kalkopirit | 5 Antimonit |
| 3 Covellin | 6 Argentit |

csúccsal jelentkezik. 800 C° fölött látható lassú endoterm le-
hajlás a maradék kén lehasadá-
sát jelzi. A kalkopirit DTA-
görbéjén 544 C°-tól kezdődően
látható endoterm csúcs értelme-
zése még nem megnyugtató. A
covellin DTA-görbéjén 448 C°-
nál kezdődikegy endoterm csúcs,
mely a következő folyamatot
jelzi: $2 \text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$. Ha a
covellin hevítése nem a levegő
kizárásával történik, az előbbi
endoterm csúcs után 554 C°-nál
egy második endoterm csúcs ke-
letkezik, a következő átalaku-
lásnak megfelelően: $\text{Cu}_2\text{S} +$
 $2 \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$. Az antimo-
nit 484 C°-nál kezdődő csúcsa
az ásvány szublimációját jelzi.
Az argentit DTA-görbéjén 173
C°-nál kezdődő, módosulatbeli
átalakulást jelző csúcs látható.
800 C° fölött az anyag bomlás
közben megolvad, amit a DTA-
görbén endoterm csúcs jelez.

KOPP és KERR (92) szulfi-
dok és arzenidek DTA-görbéit
készítette el. A termoelemeket
a korróziótól úgy védték meg,
hogy vékonyfalú alumínium-
oxidból készült védőhengert
helyeztek a veszélyeztetett ter-
moelem végekre. Eredményei-
ket táblázatosan összefoglalták,
amelyben az egyes ásványoknál
észlelt folyamatok maximumá-

nak hőmérsékletét tüntették fel, a hőmérséklet mellett látható nyíl az
endoterm, ill. az exoterm kitérés irányát jelzi:

A minta megnevezése	Csúcsmaximumok hőmérséklete C°
Arzén, Andreasberg, Harz	265 ↑, 480 ↑, 580 ↑
Arzenopirit, Del Oro, Kanada	530 ↑
Kalkopirit, Creighton Mine, Sudbury .	(380–620) ↑, 450 ↑, 750 ↓, 790 ↓
Kén, Girgenti, Szicília	130 ↓, 380 ↑
Szfalerit, Ellenwille, New York	690 ↑

3. Oxidok és hidroxidok

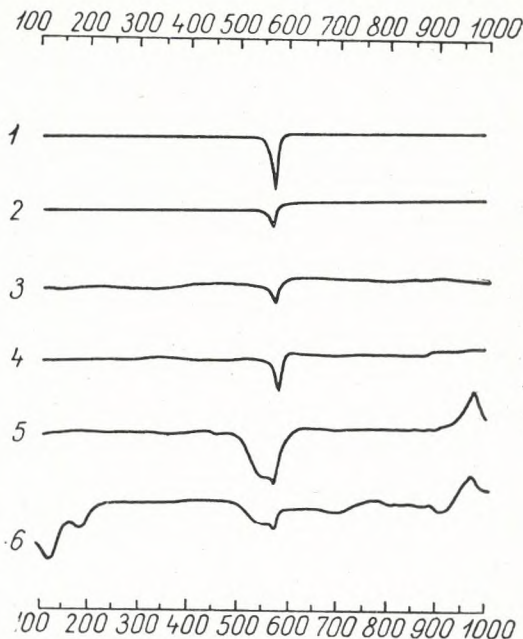
Az ebbe az osztályba tartozó ásványok DTA-görbéin a következő folyamatok okozhatnak csúcsot: hidroxidok vízvesztése, a változó vegyértékű elemek oxidásványainál a magasabb hőmérsékleten állandó oxid képződése és végül módosulatváltozás.

a) Szilíciumdioxid (SiO_2)

Az SiO_2 három fontosabb módosulata: a kvarc, a tridimit és a krisztobalit; mindháromnak két enantiotróp módosulata: α és β ismeretes. Az SiO_2 módosulatok állapotdiagramjaiból leolvasható, hogy közönséges hőmérséklettől 573 °C-ig a β -kvarc, 573 °C-tól 870 °C-ig az α -kvarc, 870 °C-tól 1470 °C-ig az α -tridimit és 1470 °C-tól 1713 °C-ig az α -krisztobalit stabilis. Ezek közül a DTA szempontjából technikai okokból csak az 573 °C-nál és a 870 °C-on bekövetkező átalakulás vehető figyelembe, egyes ritka esetekben szóba jöhet még a túlhűtött tridimit-, ill. krisztobalitrendszereknek 130 °C-on és 180–270 °C között bekövetkező enantiotróp átalakulása is.

A gyakorlatban a DTA-nál az 573 °C-on bekövetkező β -kvarc \rightarrow α -kvarc átalakulás a legközismertebb. A folyamat hőelnyeléssel jár, tehát endoterm csúcs alakjában mutatkozik. Mivel azonban az átalakulási hőmennyiség viszonylag igen kicsi [GIBSON (52) szerint 3,1 kalória grammonként], ezért a csúcsterület is kicsi. A folyamat gyorsan megy végbe, így a kvarc jelenlétét a DTA-görbén 573 °C-nál kis hegyes csúcs jelzi. Mivel az átalakulás megfordítható folyamat, lehetővé válik,

hogy a kvarc csúcsát az esetben is kimutassuk, ha mellette olyan ásvány van, amelynek ugyanabban a hőmérséklettartományban van csúcsa, s így a kvarc kis csúcsát az első felmelegítésnél elfedi. A mintát ez esetben a DTA elvégzése után kihűlni hagyjuk, majd a kihűlt mintán a vizsgálatot megismételjük. Mivel a zavaró csúcsok általában nem megfordítható folyamatok eredményei, ezek a második felmelegítésnél már nem jelentkeznek és a második DTA-görbén csak a kvarc csúcsa látható.



21. ábra. Kvarc-görbék

- 1 Kvarc (Ottava, Illinois) (GRIM és ROWLAND 62)
- 2 Kvarc (Hot Springs, Arkansas) (FAUST, 37)
- 3 Kvarc (Gyöngyössolymos, Asztagkő) (MÁFI, 1953)
- 4 Kvarc (Mármaros, Románia) (MÁFI, 1955)
- 5 Kvarc kaolin mellett (Bánk) (MÁFI, 1954)
- 6 Kvarc montmorillonit mellett (Végardó) (MÁFI 1955)

A kvarc átalakulását jelző csúcs FAUST, G. T. (37) vizsgálatai szerint független a kvarckristály keletkezési körülményeitől, ezért — mint egyik legmegbízhatóbb hőmérsékletű folyamatot — DTA-berendezések kalibrálására ajánlja. Itt azonban meg kell jegyeznünk, hogy TUTTLE és KEITH (167) újabban kimutatta, hogy a kvarc α — β átalakulása a képződési hőmérséklet függvénye, eszerint egyes esetekben még 38 C° különbség is lehet az átalakulási hőmérsékletek között.

A 870 C°-nál bekövetkező α -kvarc $\longrightarrow \alpha$ tridimit átalakulásról az irodalomban már sokkal kevesebb az adat. FAUST nem tesz e csúcsról említést, GRIM, R. E. és ROWLAND, R. A. (62) viszont jelzik, hogy ezt a csúcsot nem tudták DTA-görbéiken kimutatni. Szerző és munkatársai is általában azt tapasztalták, hogy a 870 C°-os csúcs nem mutatkozik a kvarc görbében, mégis egyes esetekben, így pl. egy mármarosi hegyikristály mintánál határozottan észlelhető 870 C° táján egy kis endoterm hajlat.

A 21. ábrán néhány, az irodalomból átvett kvarcgörbén kívül bemutatjuk a mármarosi hegyikristály görbáját, azonkívül arra az esetre is adunk példát, amikor a kvarc csúcsa más csúcs mellett is jelentkezhet. Jelen esetben a kaolinitcsúcs emelkedő szárán mutatkozik a kis tühegyes kvarccsúcsocska. Mint említettük, a kimutatás csak akkor megnyugtató, ha a kvarc jelenlétét megismételt felmelegítésnél is észleljük.

A kvarc többi módosulatváltozásáról nem találtunk adatot az irodalomban.

Az amorf szilíciumdioxid kimutatására természetesen az itt tárgyalt módszer nem alkalmas.

b) Mangánoxidok

A piroluzit és polianit (MnO_2) DTA-görbében két endoterm csúcs jelentkezik, az első 640—670 C° közötti maximummal, a második pedig 960—1050 C° közötti maximummal. Az első csúcsnál az MnO_2 β - Mn_2O_3 -má alakul, a második csúcsnál pedig az Mn_2O_3 -ból $\text{Mn}^{\text{II}} \text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ (hausmannit) keletkezik. Mindkét folyamat irreverzibilis.

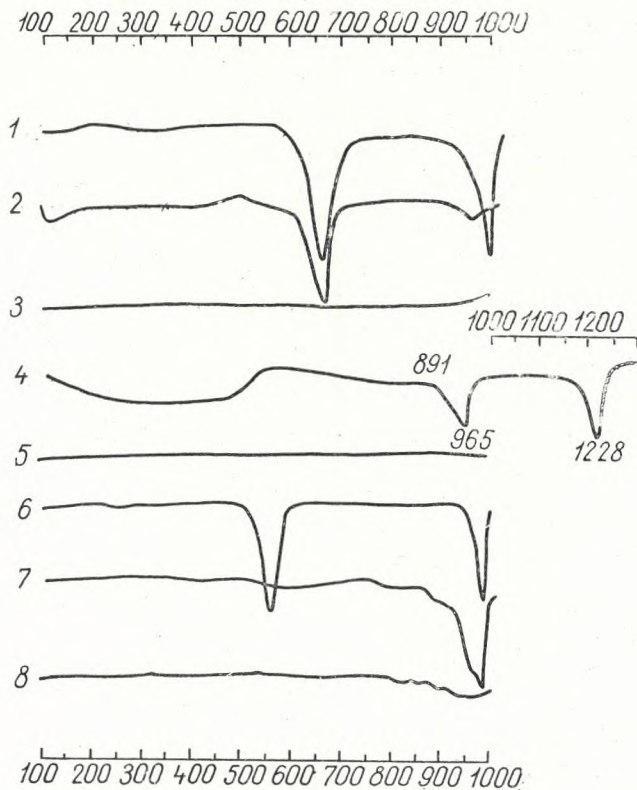
KULP és PERFETTI (99) említést tesz a piroluzit egy rombos módosulatáról, a ramsdellitről, amelynek görbéje csak annyiban tér el a piroluzitétól, hogy 500 C° táján kis exoterm csúcsa mutatkozik. Ezen a hőmérsékleten a ramsdellit piroluzittá alakul át, ezután az anyag a piroluzittal azonos módon viselkedik.

A hausmanniton ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) KULP és PERFETTI szerint 1000 C°-ig nem észlelhető hőváltozással járó folyamat. RODE (139) szerint viszont a természetes α -hausmannit 890—960 C° táján egyirányú endoterm folyamattal β -hausmannittá alakul, ez további hevítéskor 1180—1220 C° között szintén endoterm folyamattal, de megfordítható módon γ -módosulattá változik.

A braunit $[(\text{MnSi})_2\text{O}_3]$ összetett oxid vagy oxid-szilikát. KULP és PERFETTI szerint a braunit DTA-görbében 1000 C°-ig csúcs nem látható, RODE szerint a braunit görbében 1030 és 1100 C° között endoterm csúcs jelzi az α -braunit β -braunittá átalakulását.

A mangán oxidos ásványainak DTA-görbéi még nem eléggé egybehangzóak, ezért célszerűnek látszott laboratóriumban előállított mesterséges

mangánászványokat is megvizsgálni (48). A 22. ábrán bemutatunk néhány DTA-görbét GRASSELLY GY. mesterségesen előállított mangán-oxid-ásványairól (57). Mint látható, a mesterséges és természetes mangán-oxidok görbéi között csak az a különbség, hogy a mesterséges minták esetében a csúcsok valamivel alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeznek. Ez nyilvánvalóan a mesterséges ásvány finom szemcseméretének következménye. A mesterséges hausmannit görbéjén (a 22. ábra 8. görbéje) 900 és 1000 C° között lapos endoterm csúcs jelentkezik, amely meg-



22. ábra. Mangánoxidok görbéi

- 1 Piroluzit (Nova Scotia, Kanada) (MÁFI, 1954)
- 2 Ramsdellit (Idorado mine, Colorado) (KULP és PERFETTI, 99)
- 3 Hausmannit (Ilmenau, Thüringia) (KULP és PERFETTI, 99)
- 4 α-hausmannit (RODE, 139)
- 5 Braunit (Ilmenau, Thüringia) (KULP és PERFETTI, 99)
- 6 MnO₂, műtermék GRASSELLY-től (MÁFI, 1955)
- 7 Mn₂O₃, műtermék GRASSELLY-től (MÁFI, 1955)
- 8 Mn₃O₄, műtermék GRASSELLY-től (MÁFI, 1955)

felelhet az α-hausmannit β-módosulattá alakulásának (139). A mesterséges Mn₂O₃ (amit RODE kurnakitnak nevezett) DTA-görbéjén a 980 C° körüli csúcs a Mn₂O₃ hausmannittá alakulását jelzi.

Mivel a természetben különböző mangánoxidok együttesen is előfordulhatnak, a DTA-görbék kiértékelésének megkönnyítésére a 23. ábrán mangánoxid-keverékek DTA-görbéit is bemutatjuk.

c) *Mangánnoxid, manganit, MnO (OH)*

A manganit DTA-görbénél 350–400 °C között endoterm csúcs jelentkezik, amelynél a manganit Mn_2O_3 -má alakul át. Az így keletkezett Mn_2O_3 tovább hevítve 950–980 °C között hausmannittá változik (mint az előzőekben is láttuk), és ez a manganit görbénél egy második endoterm csúcsot eredményez (l. 23. ábra 1).

d) *Vashidroxidok*

A FeO OH α -módosulata, a goethit és γ -módosulata, a lepidokrokit igen hasonló DTA-görbét ad. Mindkét ásvány 300 és 400 °C között elveszti hidroxidját, és Fe_2O_3 -á alakul. A két ásvány között a különbség az, hogy a goethit csúcsa 370–400 °C között, a lepidokrokité pedig 360–370 °C-on jelentkezik. A bomlás hőfokában mutatkozó különbség a két ásvány kristályszerkezetéből értelmezhető. A goethitben a H mint kation szerepel, az O-atomok között, a lepidokrokitban viszont önálló OH-csoportok vannak. Ez utóbbi valamivel kevésbé szilárd szerkezet, és így bomlása alacsonyabb hőmérsékleten következik be.

Még egy különbség jelentkezik a két ásvány termikus görbénél az endoterm csúcs után. A goethit csúcsa után a görbe visszatér az alapvonalra, és több csúcs már nem keletkezik, a lepidokrokit esetében viszont 400 °C fölött kis exoterm csúcs látható. Ugyanis, míg a goethit bomlásából közvetlenül α -hematit képződik, addig a lepidokrokit bomlásakor először γ -hematit keletkezik, és ez alakul át azután 400 °C fölött exoterm folyamattal α -módosulattá.

A természetben igen gyakori, hogy lepidokrokit és goethit egymás mellett fordul elő. Ilyenkor (23. ábra 4) 300 és 400 °C között jól elkülönülő kettős csúcs jelentkezik. A lepidokrokit kis exoterm csúcsának alakulását sok goethit esetén a goethit endoterm csúcsa akadályozhatja.

Nehézséget okoz a manganit és a limonitos ásványok kimutatása egymás mellett. Szerző tapasztalata szerint goethit mellett a kimutatás valóban nehézségbe ütközik, bár a manganit második csúcsa nyújthat bizonyos támpontokat. A lepidokrokit mellett azonban a kimutatás nem ütközik nehézségbe, a csúcsok elég távol esnek egymástól és mesterseges manganit–lepidokrokit keveréknél (23. ábra 8) a két csúcs egymástól különválik.

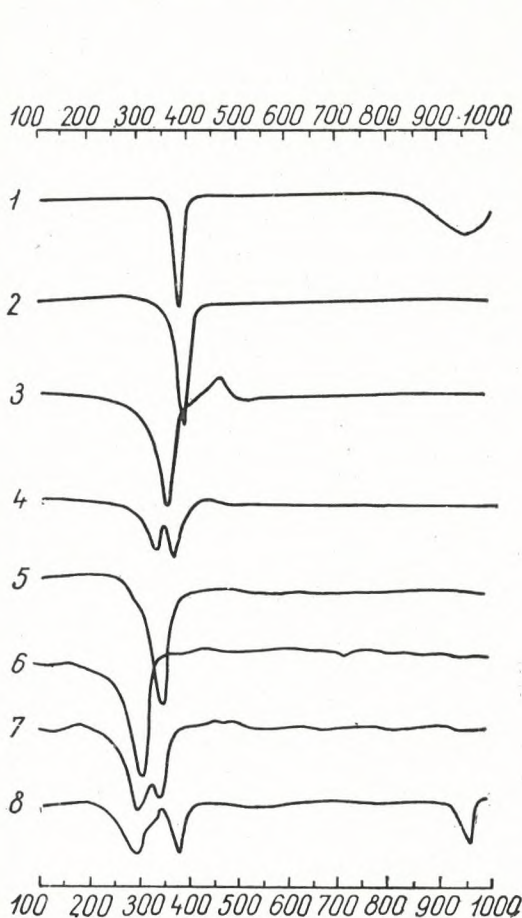
e) *Magnéziumhidroxid, brucit, Mg (OH)_2*

DTA-görbénél 450 °C táján endoterm csúcsot látunk, amely vízvesztéstől származik, és utána periklász (MgO) marad vissza. A brucit DTA-görbéje a 24. ábrán látható (1. és 2. görbe).

f) *Alumíniumhidroxidok és oxihidroxidok*

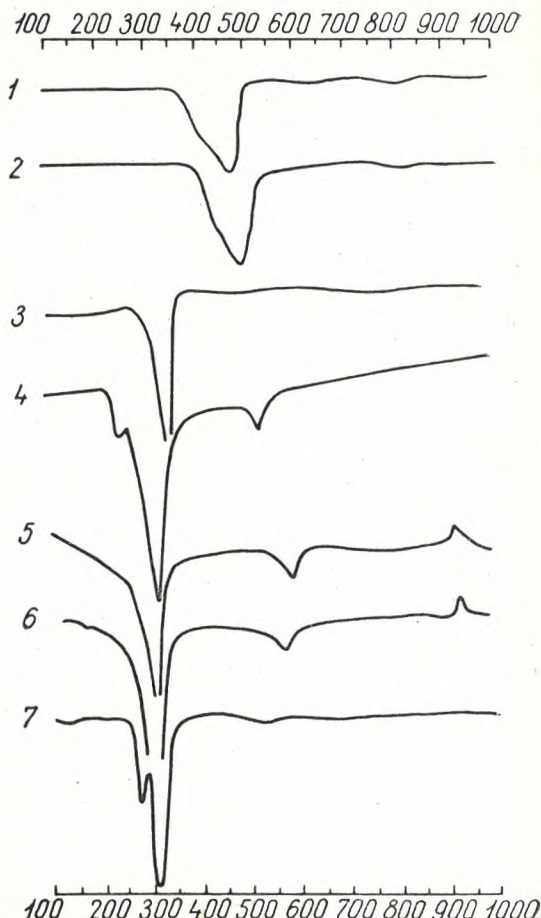
Hidrargillit (gibbsit) $\gamma\text{-Al (OH)}_3$. Endoterm csúcsot ad 320–350 °C között, ami vízvesztést jelent. Nem teljesen egyértelműek sem az irodalmi adatok, sem a saját tapasztalataink arra vonatkozólag, hogy a hidrargillit ennél a vízvesztésnél mivé alakul. A kutatók nagy része, így pl.

BRAGG szerint is a hidrargillitből először böhmit keletkezik, és ez egy következő lépésben alakul át $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -má. Valóban, sok hidrargillit-görbén egy



23. ábra. Vashidroxidok és manganit görbéi

- 1 Manganit (Ilfeld, Tübingia) (KULP és PERFETTI, 99)
- 2 Goethit (Cornwall) (KULP és PERFETTI, 99)
- 3 Lepidokrokit (Northampton, Pennsylvania) (KULP és TRITES, 100)
- 4 60 % lepidokrokit + 40 % goethit mesterséges keveréke (KULP és TRITES, 100)
- 5 Goethit (Rudabánya) (MÁFI, 1954)
- 6 Lepidokrokit (Meszes) (MÁFI, 1955)
- 7 Lepidokrokit és goethit (Tornaszentandrás) (MÁFI, 1955)
- 8 Mesterséges lepidokrokit + manganit keverék 1 : 1 arányban) (MÁFI, 1955)



24. ábra. Mg- és Al-hidroxidok termikus görbéi

- 1 Brucit (Brewster) (KAUFFMAN és DILLING, 78)
- 2 Brucit (NORTON, 129)
- 3 Hidrargillit (Isztria) (MÁFI, 1953)
- 4 Mesterséges hidrargillit (ERDEY és PAULIK, 33)
- 5 Bauxit (Iszka-szentgyörgy) (FÖLDVÁRINÉ, 41)
- 6 Bauxit (Halimba) (VACHTL, 168)
- 7 Bayerit (KAUFFMAN és DILLING, 78)

második, kisebb endoterm csúcs is jelentkezik 540 C°-nál, ami a böhmit vízleadását jelezheti. Sok hidrargillit-görbe található azonban az irodalomban, amelyen csak az első csúcs látható és a böhmit csúcs alig

vagy egyáltalán nem látszik. Ilyen hidrargillit-görbét nyert pl. szerző egy isztriai hévforrasi hidrargillit-mintáról (24. ábra 3). Kérdés tehát, hogy ha a hidrargillit először böhmitté bomlik, akkor miért nem jelentkezik minden esetben a böhmit-csúcs is, továbbá, ha jelentkezik is a második csúcs (böhmit-csúcs), ez nem onnan származik-e, hogy már eredetileg tartalmazott a hidrargillit-minta böhmit-szennyezést. Ez a kérdés két magyar kutatónál is felmerül. SASVÁRI K. és HEGEDŰS A. (150) természetes hidrargillitet 300 C°-on egy órán át hevített és utána röntgenfelvétellel a mintában böhmitet mutatott ki, ugyanakkor a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ interferenciagyűrűit még nem észlelték. Ebből arra következtettek, hogy a természetes hidrargillit böhmiten keresztül alakul át Al_2O_3 -má. A keletkezett böhmit és esetleg jelenlevő amorf $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ azonban már csekély további hőmérsékletemelés után lassan tovább bomlik és így a DTA-görbén nem ad a várt helyen böhmit-csúcsot. ERDEY L. és PAULIK F. (33) mesterségesen előállított röntgenszta hidrargillit termikus görbéjén három endoterm csúcsot nyert (24. ábra 4): egy kis csúcsot 240 C°-nál, egy nagy csúcsot 310 C°-nál és ismét egy kis csúcsot 525 C°-nál. A kis csúcsok jelenlétét ők lépcsőzetes vízleadással indokolják. Azonban az ERDEY- és PAULIK-féle görbe is arra mutat, hogy a bomlás nem történhet úgy, hogy a hidrargillit 350 C°-on teljesen böhmitté alakul és ez 540 C° körül bomlik tovább, mert a hidrargillit—böhmit csúcsok területe nincsen arányban. DE BOER, FORTUIN és STEGGERDA szerint a hidrargillit és a bayerit is két különböző módosulatban fordul elő (28). A hidrargillit 1. és a bayerit 1.250 C° körüli endoterm csúcsnál közvetlenül $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -má alakul, a hidrargillit 2. és a bayerit 2. pedig 250 C° táján történő vízleadása böhmit és $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ keverékét eredményezi. A kérdés még nem tekinthető lezártnak, magyar kutatók is (SASVÁRI) tovább folytatják ez irányú vizsgálataikat.

SASVÁRI és munkatársa (151) legújabbán közzétett kristályszerkezeti megfontolások alapján a hidrargillit-bomlás kérdését a következőképpen ítéli meg: saját kísérletekkel is alátámasztják DE BOER és munkatársainak megfigyelését, mely szerint a hidrargillit és böhmit bomlásának lefolyása a minta szem nagyságától függ. Nagy szemcseméret esetén ugyanis a részecskék belsejében felszabaduló víz nagy vízgőznyomást eredményez, és az addig tart, míg a részecskék a belső nyomás hatására szét nem esnek. Nagy vízgőznyomás hatására a bomlás böhmiten keresztül vezet. Kis szemcseméret esetén viszont mind a hidrargillit, mind a bayerit közvetlenül vízmentes Al_2O_3 -má bomlik.

A hidrargillit sok bauxit lényeges ásványa. A magyarországi bauxitok közül különösen az iszkaosztógyörgyi és a halimbai bauxitelőfordulásban uralkodó (41). A görbéken a hidrargilliten kívül kaolinit csúcsai is láthatók (24. ábra 5, 6).

Bayerit [$\beta\text{-Al(OH)}_3$], mesterséges alumínium-hidroxid, termikus görbéjét KAUFFMAN és DILLING szerint kettős endoterm csúcs jellemzi. Az első csúcs 270 C°-nál, a második az előbbinél nagyobb csúcs, 330 C°-nál látható. 550 C°-nál csak egészen kis hajlat észlelhető (24. ábra 7).

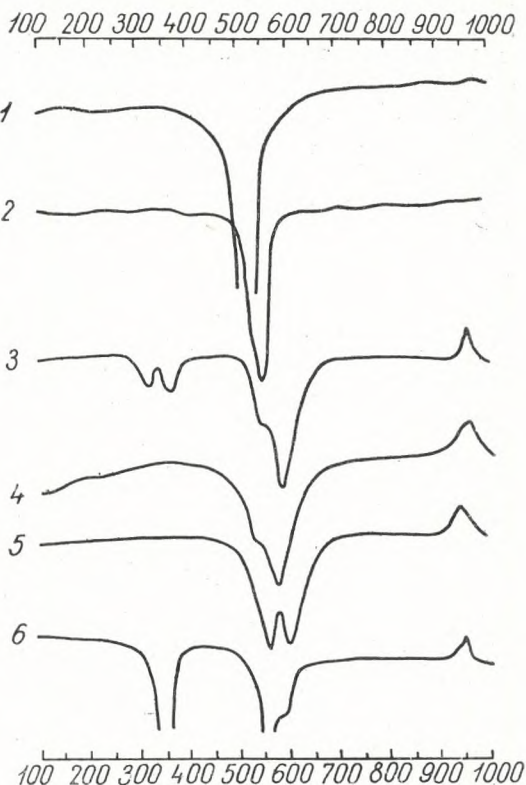
Diaszpor [$\alpha\text{-AlO(OH)}$] hevítéskor OH-tartalmát 500 C° felett veszti el. Termikus görbéjén 530—540 C°-on endoterm csúcs jelzi ezt a folyamatot. Más jellemző csúcs a diaszpor görbéjén nem jelentkezik (25. ábra 1).

A böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$), termikus görbéje igen hasonlít a diaszporéhoz,

azzal a különbséggel, hogy az OH eltávozását jelző endoterm csúcs 550 C°-nál jelentkezik (25. ábra 2).

A diaszpor és a böhmit a hidrargillit mellett a bauxitok fontos ásványa. Ezeken kívül kaolinit, esetleg limonit lehet még jelen, melyek kimutatása DTA-val szintén lehetséges. Tehát a hematiton kívül a bauxitok legfontosabb ásványainak kimutatására a DTA igen alkalmas, gyors módszernek bizonyult és mennyiségi meghatározásra is lehetőséget nyújt. Néhány esetben azonban a bauxit DTA-görbéjének kiértékelésénél óvatosan kell eljárunk, mert kellő gyakorlat hiányában téves meghatározásra juthatunk. Így hidrargillit mellett lepidokrokit jól kimutatható (25. ábra 3), de a goethit és hidrargillit együttes jelenléte esetén a csúcsok erősen zavarhatják egymást. A másik két egymást zavaró ásvány a böhmit és a kaolinit, amelyek csúcsai között csak mintegy 20 C° különbség van. Bár általában a csúcs kettőssége a két ásvány együttes jelenlétét elárulja (25. ábra 4), a mennyiségi meghatározásnál a területkimérés csak a már ismertetett „kiegyenlítő” módszerrel lehetséges. A diaszpor és kaolinit csúcsai jól különválnak (25. ábra 5). A 25. ábrán látható nézsiai bauxit diaszport és kaolinitet tartalmaz. A gánti agyagos bauxit termikus görbéjén 300 és 400 C° között lepidokrokit és hidrargillit, majd 500 és 600 C° között böhmit és kaolinit csúcsa mutatkozik. A nagynémetegyházi bauxitmintában a DTA-görbe alapján hidrargillit, böhmit és kaolinit jelenlétére következtethetünk (25. ábra 6).

A bauxitok ásványos összetételének vizsgálata az a terület, ahol a DTA mint gyors ipari vizsgálati módszer valószínűleg általánosan el fog terjedni, mert aránylag szerény eszközökkel gyorsan és a bauxitásványok, továbbá a rendszerint jelenlevő kaolinit esetében mennyiségi meghatározás is kielégítő pontossággal elvégezhető. Ez a gondolat vezette HENDRICKS, S. B.-t és munkatársait (72), amikor hordozható DTA-készüléket szerkesztettek, amelyet terepen is lehet alkalmazni, a bauxitkutatás szolgálatában.



25. ábra. Alumíniumoxihidroxidok termikus görbéi

- 1 Diaszpor (Chester, Massachusetts) (BRADLEY és GRIM, 17)
- 2 Böhmít (SPEIL, BERKELHAMER, PASK, DAVIES, 160)
- 3 Bauxitos cocén agyag (Gánt) (FÖLDVÁRINÉ, 41)
- 4 Bauxit (Markušovce, Szlovákia) (KONTA, 89)
- 5 Diaszporos bauxit (Nézsza) (FÖLDVÁRINÉ, 41)
- 6 Hidrargillites, böhmites bauxit (Nagynémetegyháza) (FÖLDVÁRINÉ, 41)

4. Szilikátok

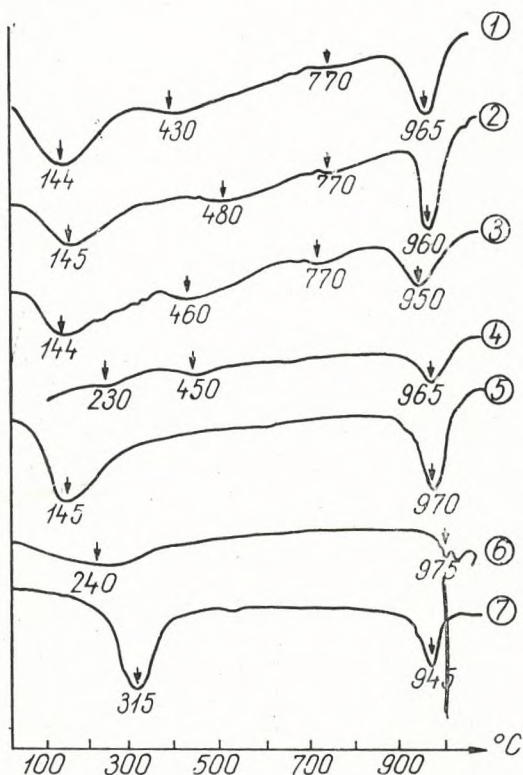
A szilikátok vizsgálatának a földkéregben uralkodó szerepük folytán a közettanban és a geokémiában igen nagy jelentősége van. A DTA alkalmazási területének egyik legjelentősebb részét is a szilikátásványok képezik, legfőképpen az agyagásványok. Az utóbbiaknál azért is jutott a DTA-vizsgálatoknak fontos szerep, mert az agyagásványok kis szemcsemérete miatt a szokásos ásványtani vizsgálati módszerek nehézségbe ütköztek. Természetesen DTA szempontjából a szilikátos ásványok közül is csak azok jöhetnek számításba, amelyek hevítéskor bizonyos hőmérsékleten mérhető hőtartalomváltozással járó elváltozást szenvednek. Így

elsősorban gondolni lehet azokra az ásványokra, melyek szerkezetében OH-gyök is szerepel, vagy amelyek bizonyos hőfokokon jellemző módosulatváltozást szenvednek. Az agyagásványokon kívül is sok szilikátásvány DTA-görbéje ismeretes, de talán éppen ez az a terület, ahol a módszer lehetőségei még távolról sincsenek kiaknázva és még sok a tennivaló.

A szilikátok DTA-vizsgálatának tárgyalásánál eltérünk a SZÁDECZKY, ill. a KOCH—SZTRÓKAY-féle beosztástól, mert az agyagásványokat, különös jelentőségükre való tekintettel, külön tárgyaljuk. Az agyagásványok tárgyalását megelőzően összefoglaljuk az egyéb szilikátos ásványokra vonatkozó eddigi DTA-eredményeket.

a) Turmalinok

Ebbe a csoportba tartozó ásványok termikus viselkedéséről főképp KURYLENKO, C. (105) tanulmánya nyújt tájékoztatást. Különböző típusú és lelőhelyű turmalinok közös tulajdonsága KURYLENKO vizsgálatai alapján, hogy víztartalmuk legnagyobb részét 145 C° táján elvesztik, de a legtöbb mintán még



26. ábra. Turmalinok DTA-görbéi
KURYLENKO nyomán (105)

- 1 Fekete turmalin (St. Gotthard, Svájc)
- 2 Fekete turmalin (Brazília)
- 3 Fekete turmalin (Madagaszkár)
- 4 Fekete turmalin (bomlott minta) (Madagaszkár)
- 5 Szintelen turmalin (Elba sziget)
- 6 Barna, Mg-ban gazdag turmalin (Csehszlovákia)
- 7 Vörös turmalin (San Diego, USA)

két további kisebb csúcs is származik a visszamaradt víztartalom eltávolításából, az egyik csúcs 430–480 C° között, a másik 770 C°-nál. Valamennyi turmalinfajtára jellemző azonban a 950–970 C° közötti

nagy endoterm csúcs, amely KURYLENKO megállapítása szerint a turmalin B_2O_3 -tartalmának eltávozásától származik. A 26. ábra első három görbéje fekete turmalinokról készült. Elégge egyező görbék, amelyeken a vízleadásból származó mindhárom csúcs és a magas hőmérsékletű endoterm csúcs is egybevág. A 4. görbe egy (Madagaszkárból származó) fekete turmalinmintáról készült, amely a szerző megállapítása szerint nem ép, elváltozott minta, vízleadásból származó csúcsai rendszeresen jelentkeznek. Az 5. minta szintelen turmalin Elba szigetéről, ennek DTA-görbéje hasonló az első három mintához, csak a két nagyobb hőmérsékletű vízleadásból származó csúcs nem jelentkezik. A 6. minta egy nagy Mg-tartalmú barna turmalin; görbéje eltér az eddigiektől, úgyszintén másképpen alakult a 7. minta DTA-görbéje, mely vörös turmalinról készült.

Mindezekből megállapítható, hogy éppen a turmalinok sokfélesége miatt DTA-meghatározásukra csak kellő kritikával vállalkozhatunk. Viszont a DTA kilátást nyújt az egyes turmalinfajták közelebbi (értelmező) meghatározására.

Meg kell azonban még azt is jegyeznünk, hogy kétség merülhet fel az irányban, helyes-e KURYLENKO-nak az a megállapítása, hogy a turmalinok már $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on elvesztik szerkezeti vizük részét.

A turmalinok hőbomlásaira vonatkozó adatokat nem tekinthetjük egyértelműen lezártak.

b) *Amfibolok*

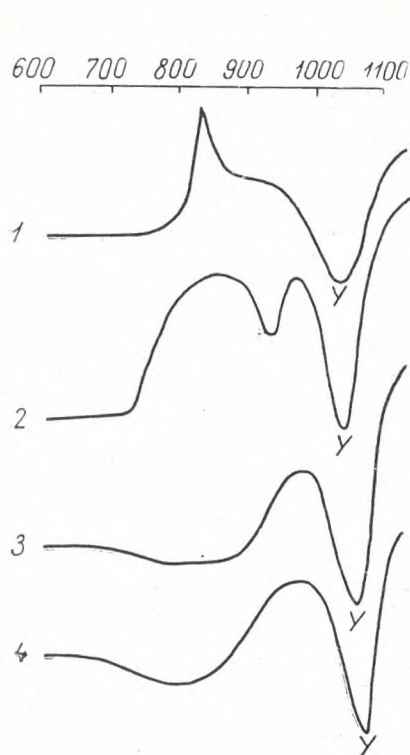
Az amfibolok OH-jukat különböző hőmérsékleten veszítik el az OH-gyök kötéserősségének függvényében. Az amfibol-csoport különböző tagjainak DTA-görbéit, sőt a görbék mennyiségi értékeléséből a vízleadással járó hőmennyiségváltozás nagyságát is WITTELS, M. (179) tanulmánya alapján ismerjük (27., 28. ábra). Az összes amfibolfajtákra jellemző, hogy OH-csoportjaikat 925 és $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ között veszítik el, ugyanekkor az amfibol kristályszerkezete is szétesik. A WITTELS-féle görbéken ezt a folyamatot minden esetben az η -nal jelzett endoterm csúcs jelzi. WITTELS a DTA-görbéket csak $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett adja meg, mert $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt egyik mintánál sem észlelt termikus folyamatot. Az η -nal jelzett csúcs előtt látható egyéb csúcs a magnéziumtartalmú tagoknál módosulátváltozást, a vastartalmú mintáknál pedig a ferro-vas oxidációját jelzi.

c) *Szepiolit*

A szepiolit szerkezeti felépítése szerint az amfibolszerű ásványokhoz sorolható, de az attapulgittal együtt a tágabb értelemben vett agyagásványokhoz is szokták sorolni. Termikus görbáját először CAILLÈRE, S. (21) határozta meg, a későbbi szerzők is hasonló görbékert nyertek. Az első endoterm csúcs $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül jelentkezik, jelezve az adszorpciós víz eltávozását. Ezt követi egy kisebb endoterm csúcs, amely CAILLÈRE szerint $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál van, más szerzők vizsgálatainál inkább $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt. Ez a csúcs, amely OH-eltávozást jelent, már szerkezeti változást is idéz elő a szepiolitban. $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál újabb endoterm csúcs a rács teljes szétesésével jár,

ezt követi közvetlenül 800 C° fölé egy éles exoterm csúcs, amely egy új kristályos fázis keletkezésekor felszabaduló hőmennyiséget jelez.

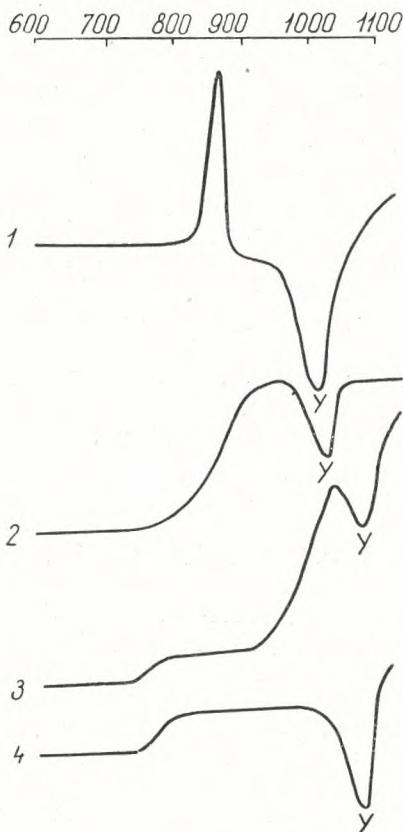
A szepiolithoz igen hasonló az attapulgit DTA-görbéje, csak az attapulgit első endoterm csúcsa kettős, a második, kisebb endoterm csúcs pedig valamivel magasabb hőfokon jelentkezik (29., 30. ábra). A 30. ábra 3. görbéjén az 500 C°-os endoterm csúcs után kvarc csúcsa látszik.



600 700 800 900 1000 1100

27. ábra. Amfibolok DTA-görbéi
WITTELS szerint (179)

- 1 Tremolit
- 2 Richterit
- 3 Na-tremolit, glaukofán
- 4 Na-tremolit, glaukofán



600 700 800 900 1000 1100

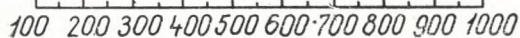
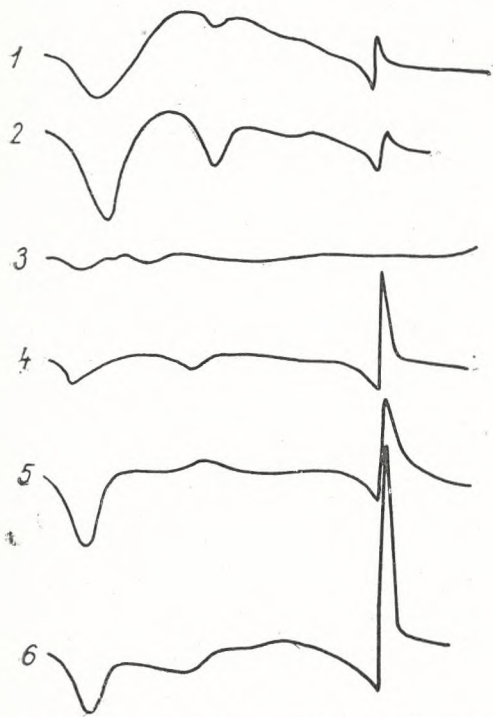
28. ábra. Amfibolok DTA-görbéi
WITTELS szerint (179)

- 1 Antofillit, nagy Mg-tartalommal
- 2 Antofillit, nagy Fe-tartalommal
- 3 Hastingsit
- 4 Pargasit

d) Szerpentinásványok

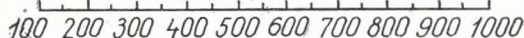
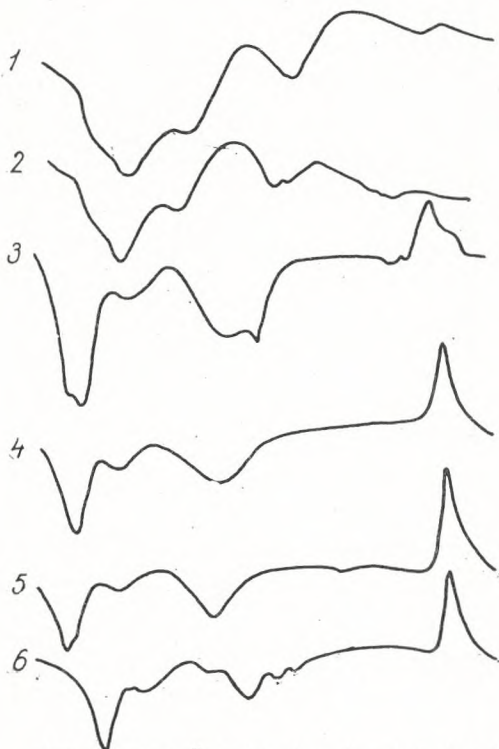
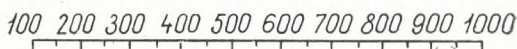
A szerpentinek termikus viselkedését CAILLÈRE, S. (21) tanulmányozta igen alaposan. A DTA-görbék alapján a szerpentinásványokat két csoportba osztotta. Az egyik csoport DTA-görbéjét az jellemzi, hogy 650 C°-nál vízleadás következtében endoterm csúcsa van, ezt 750–825 C° között

exoterm csúcs követi. CAILLÈRE javasolta, hogy ezt a csoportot α -antigoritnak nevezzék. A másik csoport termikus görbéinél az exoterm csúcs nem jelentkezik, ezt a csoportot β -antigoritnak nevezte (31. ábra). A 31. ábra 3. görbéjén a krizotilen kívül $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ fölött a brucit csúcsa jelentkezik.



29. ábra. Szepiolit DTA-görbéi

- 1 Ampandrandava (CAILLÈRE, 21)
- 2 Madriat, Sistriére (CAILLÈRE, 21)
- 3 New Mexico (KAUFFMAN és DILLING, 78)
- 4 Beto County, Md. (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 5 Spanyolország (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 6 Meerschaum, Törökország (KERR, KULP és HAMILTON, 83)



30. ábra. Paligorszkit (attapulgit) DTA-görbéi

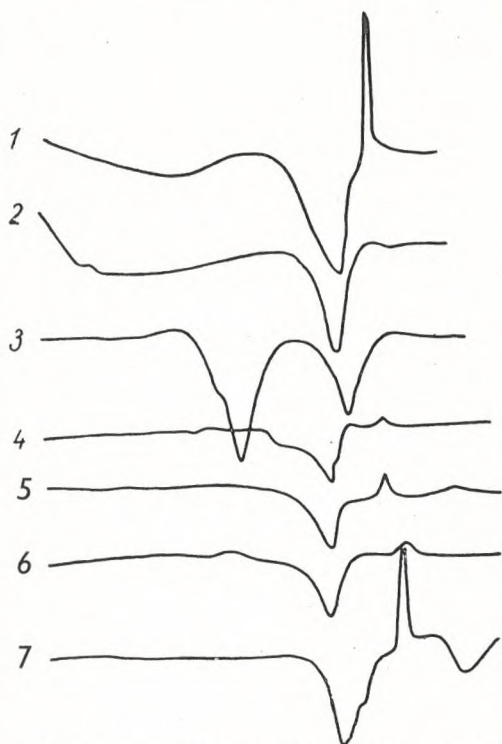
- 1 Maevatanana (CAILLÈRE, 21)
- 2 Le Vigan (CAILLÈRE, 21)
- 3 Attapulgit (Quincy, Florida) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 4 Attapulgit (Georgia) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 5 Attapulgit (Georgia) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 6 Attapulgit (Quincy, Florida) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)

Mint érdekességet megemlítjük, hogy KURNAKOV, N. S. és CSERNYCH, V. V. (103) már 1926-ban lényegileg hasonló termikus görbéket nyertek szerpentin-ásványokról. A 31. ábra két utolsó görbéje magyar serpentineket mutat be.

NAGY B. és FAUST, G. T. (122) legújabbban szintén foglalkoztak a

szerpentinásványok DTA-vizsgálatával. Megállapították, hogy a serpentinek vagy krizolitból, vagy antigoritból, vagy a kettő természetes keverékből állanak. DTA-görbéik alapján látható, hogy a CAILLÈRE-féle β -antigorit a krizolitnak az α -antigorit pedig az antigoritnak felel meg.

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

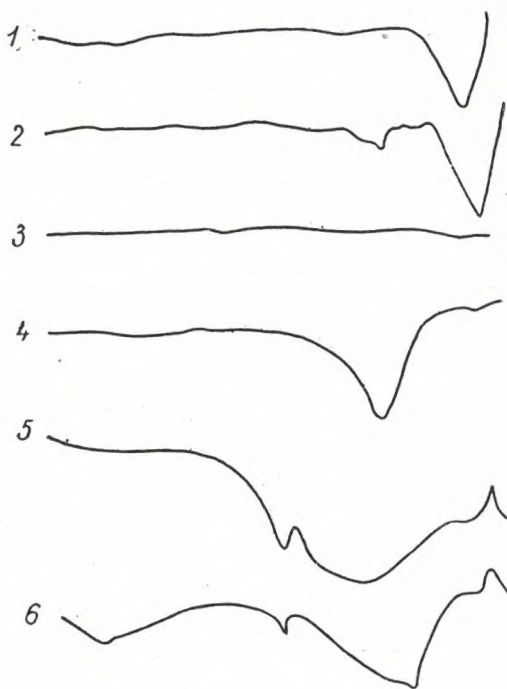


100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

31. ábra. Szerpentin-ásványok DTA-görbéi

- 1 α -antigorit (CAILLÈRE, 21)
- 2 β -antigorit (CAILLÈRE, 21)
- 3 β -antigorit (CAILLÈRE, 21)
- 4 Szerpentin (New-York) (KAUFFMAN és DILLING, 78)
- 5 Szerpentin (Coos County) (KAUFFMAN és DILLING, 78)
- 6 Szerpentin (Perkupa) (MÁFI, 1955)
- 7 Szerpentin (Felsőcsatár) (MÁFI, 1955)

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000



100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

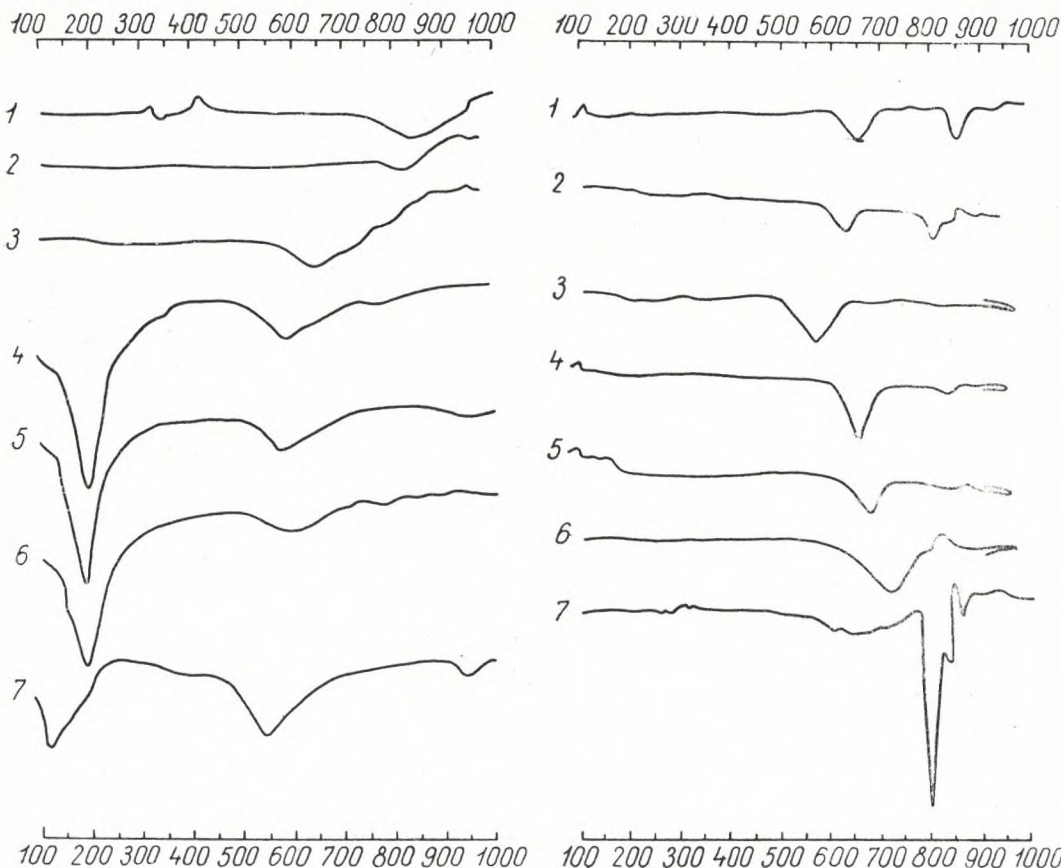
32. ábra. Talk és pirofillit DTA-görbéi

- 1 Talk (Vermont) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 2 Talk (Felsőcsatár) (MÁFI, 1955)
- 3 Pirofillit (NORTON, 129)
- 4 Pirofillit (É. Karolina) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 5 Pirofillit (Robbins, É. Karolina) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 6 Pirofillit (Robbins, É. Karolina) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)

e) Csillámok és csillámszerű ásványok

Talkcsoport — Talk. Termikus görbét a 32. ábrán mutatjuk be GRIM, R. E. és ROWLAND, R. A. (62) szerint, de egészen hasonló görbét nyertek ORCEL, NORTON és más szerzők is. Mint a DTA-görbéből látható, a talk a OH-csoportját csak kb. 950 °C-on veszi el. Más jellemző csúcs a talk görbén nem látható.

Pirofillit. A különböző szerzők által ismertetett pirofillit DTA-görbék nem teljesen egybevágók, aminek oka a készülékek különböző érzékenységén kívül valószínűleg a vizsgálatra kerülő minták bizonytalan meghatározásában keresendő. NORTON, F. H. (129) pl. 625 C°-on csak



33. ábra. Csillámok DTA-görbéi

- 1 Muszkovit (GRIM és ROWLAND, 62)
- 2 Muszkovit (BARSHAD, 5)
- 3 Paragonit (BARSHAD, 5)
- 4 Glaukonit (Villers, felső-kréta) (SABATIER, 147)
- 5 Glaukonit (Cuise, harmadkori) (SABATIER, 147)
- 6 Glaukonit (Puget, krétánál idősebb) (SABATIER, 147)
- 7 Glaukonit (GRIM és ROWLAND, 62)

34. ábra. Kloritok DTA-görbéi

- 1 Sheridanit (Comberousse, Savoya) (ORCEL, 132)
- 2 Grochaut (Transvaal) (ORCEL, 132)
- 3 Thüringit (Evisa) (ORCEL, 132)
- 4 Proklorit-klinoklor (Madagaszkár) (ORCEL, 132)
- 5 Klinoklor (Ny. Chester) (ORCEL, 132)
- 6 Kämmererit (Texas) (ORCEL, 132)
- 7 Klorit (Chester, Massachusetts) (GRIM és ROWLAND, 62)

egy lapos kis endoterm csúcsot észlelt, így szerinte a pirofillit kimutatása DTA-val meglehetősen bizonytalan. GRIM és ROWLAND (62), továbbá BRADLEY, W. F. és GRIM, R. E. (17) kifejezett endoterm csúcsot találtak 750 és 800 C° között, más csúcs az ő görbéjükön nem jelentkezett (32. ábra 4). KERR, P. F., KULP, J. L. és HAMILTON, P. K. által összeállított DTA-görbék alapján azonban úgy látszik, hogy a 800 C°-nál befejeződött

endoterm csúcsot, amely a OH eltávozásával van kapcsolatban, 1000 C° körül egy exoterm csúcs követi, amely γ -alumíniumoxid keletkezését jelzi (32. ábra 5, 6). Mindkét görbén 574 C°-nál kvarccsúcs is jelentkezik, amely szennyezésként volt a mintákban.

A montmorillonoid-ásványokat, amelyek szintén ebbe a csoportba tartoznak, az agyagásványok között külön csoportba foglaljuk.

Csillámok — Muszkovit. Különböző szerzők DTA-görbéi a muszkovit esetében sem egybehangzóak. GRIM, R. E. és ROWLAND, R. A. (62) szerint a muszkovit görbájén 750 és 950 C° között széles endoterm csúcs mutatkozik és jelentéktelen kis csúcs 300 és 400 C°-nál. Ezek a csúcsok valószínűleg idegen szennyezéstől származnak, mert pl. BARSHAD, I. görbéin nem jelentkeznek. A 33. ábrán két muszkovit termikus görbe után a muszkovithoz közelálló paragonit görbáját mutatjuk be, ugyancsak BARSHAD szerint. A görbe hasonlít az előzőkhöz, de széles lapos csúcsa valamivel alacsonyabb hőmérsékleten alakul ki.

A glaukonit termikus vizsgálatára elég sok és nagyrészt egybehangzó irodalmi adat van. SABATIER, G. három glaukonitmintát vizsgált különböző korú lelőhelyekről, a DTA-görbék hasonlónak adódtak. A glaukonitok DTA-görbéje sajnos igen hasonló az illitéhez és a többi hidrocsillámszerű ásványéhoz, így a meghatározást különös gonddal és körültekintéssel kell végezni. A görbén három endoterm csúcs látható, az első 150–200 C°-nál, a második, kisebb csúcs 600 C°-nál, a harmadik, legkisebb csúcs 900 C° fölött. A rendelkezésre álló irodalmi adatok szerint az lehet a különbség a glaukonit- és az illit-görbék között, hogy az illitnél a harmadik endoterm csúcsot közvetlenül követi egy exoterm csúcs, amely a glaukonitoknál nem vagy legalábbis kevésbé kifejezetten jelentkezik.

A szeladonit DTA-görbéje is igen hasonló a glaukonitéhoz, így meghatározása, ill. a glaukonittól való megkülönböztetése ezen az alapon nem lehetséges.

f) Kloritcsoport

A kloritok DTA-vizsgálatáról csaknem egy időben jelent meg tanulmány ORCEL, J. (132), valamint KURNAKOV, N. S. és CSERNYCH, V. V. tollából (103). Az általuk megvizsgált igen sok kloritfajta DTA-görbéje nem teljesen egybehangzó, mégis a legtöbb esetben két endoterm csúcs mutatkozott (vízleadástól), az első csúcs 650 C°-nál, a második csúcs 850 C° táján (34. ábra 1, 2). Sok esetben azonban a csúcsok alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeznek, a második csúcs csaknem teljesen el is tűnhet, egyes esetekben pedig exoterm csúcsok is jelentkeznek, nyilván oxidációs folyamatok eredményeként (34. ábra 3, 4, 5, és 6.). Egészen eltérő jellegű GRIM és ROWLAND (62) kloritgörbéje (7).

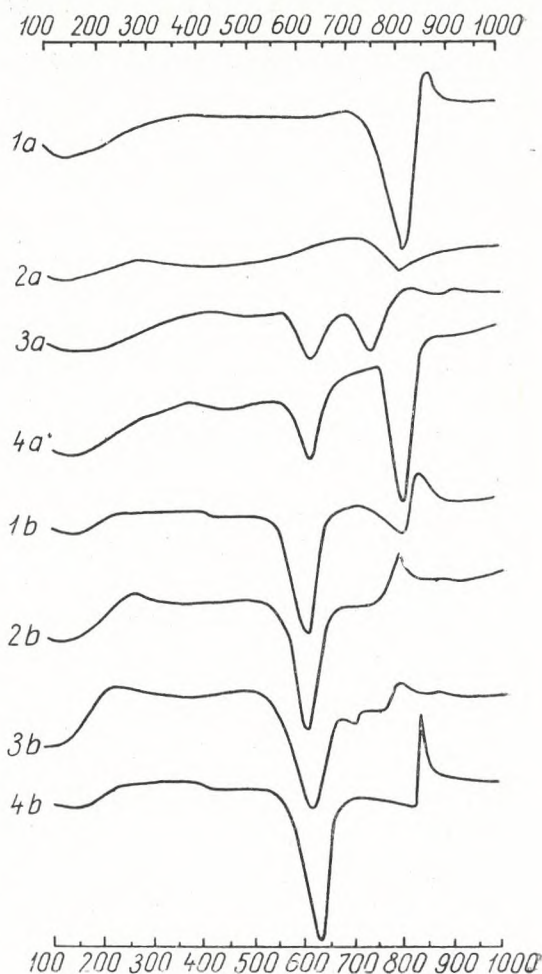
A különbségek magyarázatára SABATIER, G. (148) érdekes kísérleteket végzett. Abból a feltevésből indult ki, hogy a nagyméretű kloritkristályoknál feltétlenül nagyobb szerepe van a szemcseméreteknak a DTA-görbe kialakulásánál, mint finomszemcséjű anyagoknál, pl. agyagoknál. Négy kloritminta DTA-görbáját mutatja be durvaszemcsés állapotban végzett vizsgálatnál és finomra porítás után (35. ábra). A vizsgálat eredménye a következő: 1. Durvaszemcsés kloritminták DTA-görbéi között nagy eltérés mutatkozik, ami régebbi megállapításokkal, pl. ORCEL-ével is meg-egyezik. 2. Nagy a különbség ugyanazon kloritminta durvaszemcsés és

porított állapotban készített DTA-görbéje között. Az első két mintánál a csúcsok alacsonyabb hőmérséklet felé tolódnak el, a második mintánál a csúcs erősen megnagyobbodik. A 3. és 4. minta porított felvételénél két csúcs helyett csak egy jelentkezik határozottan, az eredetileg alig jelentkező exoterm csúcsok viszont erőteljesebbé válnak. 3. A finomra porított minták DTA-görbéi azonos típusúak. Ez utóbbi megállapítás a leglényegesebb a DTA szempontjából, mert ennek alapján van remény arra, hogy további vizsgálatokkal a kloritok termikus vizsgálatánál jelentkező ellentmondások kiküszöbölődnek és a módszer a kloritok felismerésére is egyértelműen alkalmazhatóvá válik.

g) Vermikulitok

BARSHAD, I. (5) részletesen tanulmányozta a vermikulitok sajátságait, megemlíti, hogy egyik feltűnő sajátságuk a megfordítható kationkicserélő képességük, amely még a montmorillonitokénál is nagyobb. A természetes vermikulitban Mg, esetleg Ca a kicserélhető kation. A természetes vermikulit DTA-görbéjén a következő csúcsok láthatók: 100–120 C° között egészen kis endoterm csúcs, mely a felületen adszorbeált víz eltávolozásától származik. Ezt rövidesen követi 200 C° alatt egy nagy endoterm csúcs, amely a rácsrétegek között adszorbeált, de nem szerkezeti víz eltávolozását jelzi. Ezután egy harmadik, kisebb endoterm csúcs következik 250 és 300 C° között; ez a montmorillonithoz hasonlóan a kicserélhető kationhoz kötött víz eltávolozását jelzi. 800 C° körül újabb endoterm csúcs következik, amely már a rács kötött OH gyökeinek eltávolozását jelzi, ezzel egyidejűleg a szerkezet szétesik, és az endoterm csúcs után közvetlenül fellépő exoterm csúcsnál ensztatit alakul ki.

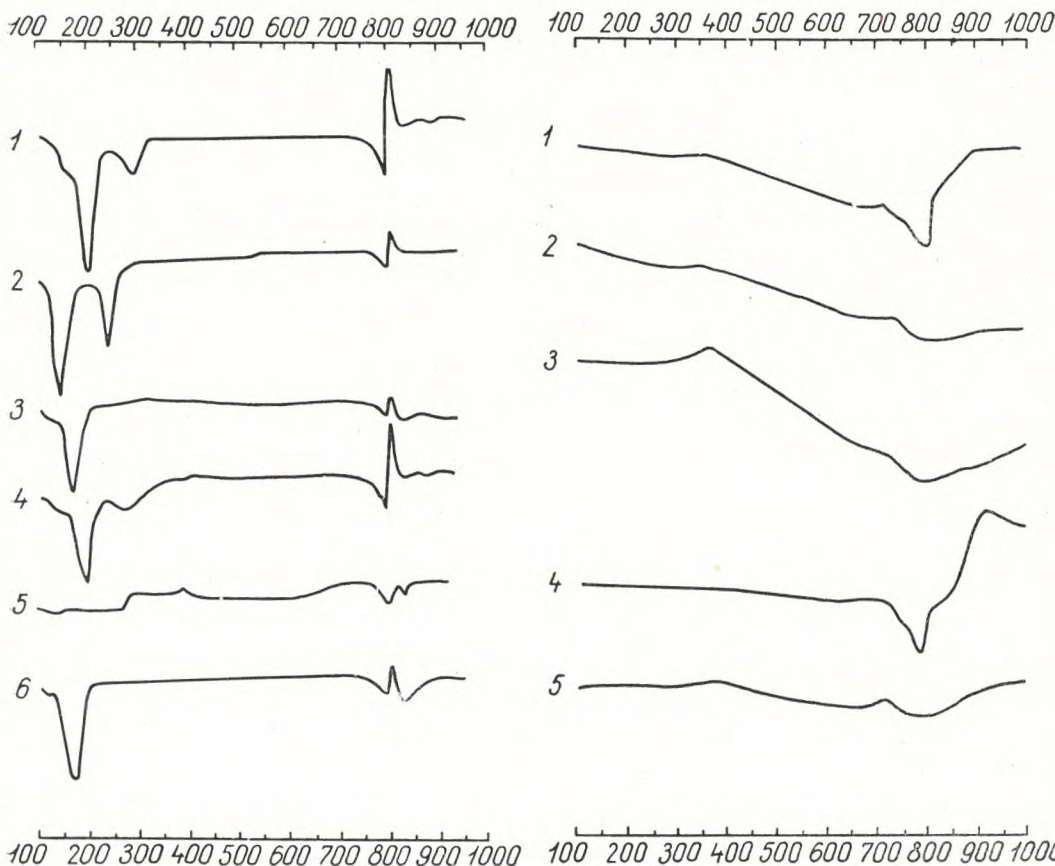
BARSHAD vizsgálataiból tudjuk, hogy az adszorbeált víz eltávolozásából származó csúcsokat mennyiben befolyásolja a kicserélhető kation minősége.



35. ábra. Kloritok DTA-görbéi SABATIER szerint (148)

1a, 2a, 3a, 4a Durvaszemelés kloritminták
1b, 2b, 3b, 4b Ugyanezen kloritminták finomra porított után

A 280 C°-nál jelentkező kis endoterm csúcs például csak a Mg és Ca kationok esetében jelentkezik, a Na-val telített vermikulitnál ez a kis csúcs elmarad (analógia a montmorillonittal) a K-val és NH₄-gyel telített vermi-



36. ábra. Vermikulitok DTA-görbéi
BARSHAD szerint (5)

- 1 Természetes vermikulit
- 2 Ca-val telített vermikulit
- 3 Na-val telített vermikulit
- 4 Mg-val telített vermikulit (előzetesen Na-val telítettéből Mg-vermikulittá visszaalakítva)
- 5 NH₄-gyel telített vermikulit
- 6 K-val telített vermikulit

37. ábra. Földpátok DTA-görbéi
KÖHLER és WIEDEN szerint (93)

- 1 Albit (Rischuna, Svájc)
- 2 Oligoklász (Tvedstrand, Norvégia)
- 3 Labradorit (Labrador)
- 4 Anortit (Pesmeda, Olaszország)
- 5 Anortit (Kanatsuki, Japán)

kulit esetében az adszorbeált víztől származó csúcsok mind eltűnnek, jeléül annak, hogy a kicserélhető kationnak nagy befolyása van a rétegek közé adszorbeált vízmennyiségre (36. ábra).

h) Földpátok

A földpátok DTA-vizsgálatára csak egyetlen irodalmi adat van, KÖHLER, A. és WIEDEN, P. (93) dolgozata, amely öt földpátminta DTA-

görbéjét mutatja be. Mind az öt DTA-görbén 700 és 900 C° között határozott endoterm csúcs jelentkezik. Különösen élesen jelentkezik a csúcs az albitnál (37. ábra 1) és az egyik anortitnál (4). Az endoterm csúcs minden valószínűség szerint a kisebb hőmérsékleti módosulatból a nagyobb hőmérsékleti módosulatba való átváltozást jelez. Alátámasztja ezt az is, hogy az 5. görbén, amely egy japán anortit-mintáról készült, nincs éles endoterm csúcs, de ez a minta optikai vizsgálat szerint eredetileg is nagyobb hőmérsékleti módosulat.

KÖHLER és WIEDEN csak a plagioklászokat vizsgálta, de utal arra, hogy az ortoklászoknál még érdekesebb lehet a vizsgálat, mert ezek DTA-görbéin előreláthatólag nemcsak a nagyobb hőmérsékleti módosulat keletkezése, hanem a pertitek újrakegyedése is mutatkozhat. Fontos a káliföldpátok vizsgálata azért is, mert ha ily módon könnyen el lehetne dönteni, hogy adott esetben a káliföldpát kisebb vagy nagyobb hőmérsékleti módosulatával állunk-e szemben, úgy a DTA a granitosodás vizsgálatához lényeges adatokat szolgáltatathat. A vizsgálatok ez irányú folytatását tervbevettük.

5. Agyagásványok

Mint már említettük, a DTA szempontjából egyik legfontosabb és egyúttal legjobban tanulmányozott ásványcsoport az agyagásványok csoportja. Mivel e csoport ásványainak mikroszkópi meghatározása a finom szemcseméretetek miatt nehézségbe ütközik, ezért a kutatók a röntgen-vizsgálatok mellett különösen rá vannak utalva a DTA-vizsgálatokra és ennek köszönhető, hogy éppen az agyagásványok termikus görbéire van a legtöbb és legmegbízhatóbb adatunk.

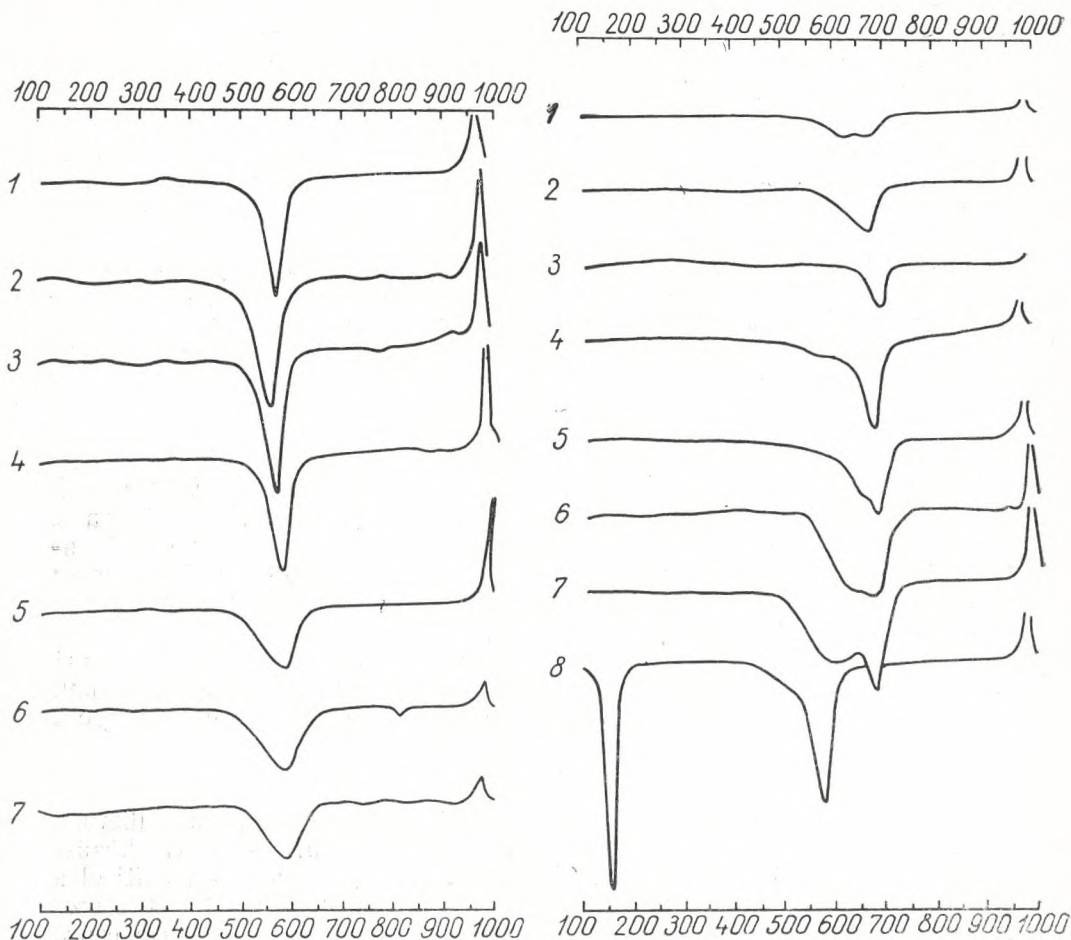
Az agyagásványok tárgyalását a szokásos módon három főcsoport szerint felosztva a kaolincsoport ásványaival kezdjük, ezután következnek a montmorillonoid-csoport ásványai és végül az illitszerű ásványok.

a) Kaolincsoport

Kaolinit a csoport főképvisezője, termikus viselkedését illetően talán a legtöbbet vizsgált ásvány. DTA-görbéjén 570—600 C° között erőteljes szimmetrikus endoterm csúcs van. Ennél a csúcsonál veszíti el a kaolinit a szerkezetébe épült OH-gyökeket, a kristályos szerkezet összeomlik. A DTA-görbén 950—1000 C° között még egy éles exoterm csúcs mutatkozik, amely az amorf alumíniumoxidnak γ -alumíniumoxidá alakulását jelzi. Más ásványoknál az alumíniumoxid átkristályosodása alacsonyabb hőmérsékleten következik be, így pl. az alunitnál is jóval előbb mutatkozik a folyamatot jelző exoterm csúcs. A kaolincsoport ásványainál az SiO_2 késlelteti a kristályosodást. Az exoterm csúcs egyébként nem minden esetben egyformán éles, hanem függ a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristályosodásának mértékétől. Az endoterm csúcs élessége viszont a szemcse-eloszlás függvénye, amire általánosságban már az első részben is rámutattunk.

A kaolinit DTA-görbéjének alakját a kaolinit szennyezései is befolyásolhatják. GRUVER, R. M., HENRY, E. C. és HEYSTEK, H. (68) megállapította, hogy a vasoxid hatására nem jelentkezik lényeges változás. Ha azonban a kaolinithez olyan szennyező anyagot adott, amelynek

olvadáspontja alacsonyabb a kaolinit exoterm csúcsának hőmérsékleténél, a csúcsok, különösen az exoterm csúcs kisebb lesz. A 38. ábrán néhány kaolinit-görbe után a kaolinit exoterm csúcsának változását mutatjuk



38. ábra. Kaolinitok DTA-görbéi

- 1 Kaolinit (Zettlitz) (MÁFI, 1953)
- 2 Kaolinit (Pilisvörösvár) (MÁFI, 1953)
- 3 Kaolinit (Budakeszi-Hárshegy) (MÁFI, 1954)
- 4 Kaolinit (Végardó) (MÁFI, 1955)
- 5 Kaolinit (Langley) (GRUVER, HENRY és HEYSTEK, 68)
- 6 Kaolinit +6 % NaCl (Langley) (GRUVER, HENRY és HEYSTEK, 68)
- 7 Kaolinit +10 % Na_2CO_3 (Langley) (GRUVER, HENRY és HEYSTEK, 68)

39. ábra. Kaolin-csoport ásványainak DTA görbéi

- 1 Nakrit (NORTON, 129)
- 2 Nakrit (Freiberg) (JASMUND, 76)
- 3 Dickit (NORTON, 129)
- 4 Dickit (Colorado) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 5 Dickit és nakrit (St. George, Utah) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 6 Nakrit és dickit (Mád) (MÁFI, 1954)
- 7 Dickit és nakrit (Sárospatak, Zsolnay bánya) (MÁFI, 1955)
- 8 Halloysit (Djebel Debar, Algír) (JASMUND, 76)

be Na_2CO_3 és NaCl hatására az említett szerzők kísérletei alapján.

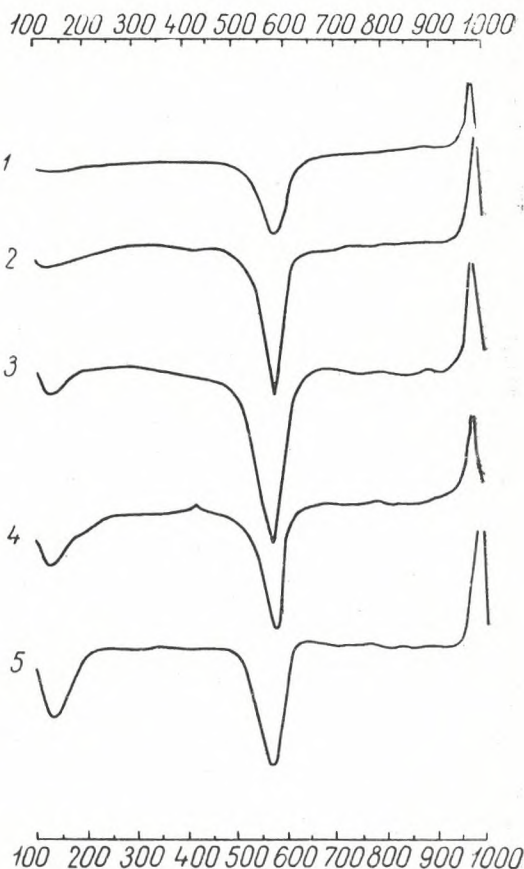
A nakrit termikus görbéje a kaolinitéhoz igen hasonló, különbség csak az, hogy az endoterm csúcs 630–670 °C között van jelölve annak,

hogy rácsszerkezete a kaoliniténél valamivel szilárdabb. A csúcs sokkal laposabb, szélesebb mint a kaolinité, sokszor kettős csúcs is jelentkezik, ami valószínűleg dickit-szennyezéstől ered. Tapasztalataink szerint az exoterm csúcs is valamivel magasabb hőmérsékleten jelentkezik, mint a kaolinitnál, de itt a különbség jelentéktelen.

A dickit DTA-görbájén az endoterm csúcs még valamivel magasabb hőfokon jelentkezik, 700 C° körül. A természetben leggyakrabban a nakrittal együtt fordul elő, de általában ritka. A 39. ábrán néhány nakrit és dickit termikus görbéje után a két ásvány magyarországi előfordulásait is bemutatjuk.

A halloysit DTA-görbéje szintén igen hasonló a kaolinitéhez, mégis attól jól megkülönböztethető. A halloysit görbéjének 100–200 C° között is van egy endoterm csúcsa, amely adszorbeált víz leadásától származik. További különbség még az, hogy a halloysit endoterm csúcsa a kaolinitéhez képest valamivel alacsonyabb hőmérsékleten, kb. 560–570 C°-on jelentkezik és a csúcs alakja rendszerint nem szimmetrikus, hanem általában a felmenő szár meredekebb. A halloysit DTA-görbéje a belső szerkezetére vonatkozó elméletek közül a HENDRICKS-ével áll leginkább összhangban, mely szerint a halloysitnek a kaolinitével azonos összetételű rácsrétegei között a víztartalom molekuláris víz alakjában helyezkedik el. A molekuláris víztartalmát elvesztett halloysit metahalloysitnak nevezik. A halloysit-metahalloysit átalakulás nem megfordítható folyamat.

A „fireclay” agyagásvány DTA-görbéje alapján szintén a kaolincsoportba tartozik, átmenet a kaolinit és a halloysit között. A halloysit endoterm csúcsa (100 C° fölött) a „fireclay” ásványoknál kevésbé éles, egyébként a görbe a továbbiakban a kaolinithez hasonló. Újabb vizsgálatok az ásvány szerkezetét is átmenetinek találták és úgy látszik, hogy ezek az ásványok a kaolinit és a halloysit között mintegy folytonos átmeneti sort alkotnak. GRIMSHAW, HEATEN és ROBERTS a kaolinit, halloysit és a



40. ábra. Szegilongi kaolinásványok DTA-görbéi (MÁFI, 1955)

1 és 2 Kaolinit
3, 4 és 5 „Fireclay” ásványok

„fireclay” ásványok termikus görbéinek csúcsait tanulságos táblázatba foglalta össze, amelyből az előbb említett átmeneti jelleg jól kiviláglik (63).

Ásvány	Első endoterm csúcs hőmérséklete C°	A fő endoterm csúcs hőmérséklete C°	Exoterm csúcs hőmérséklete C°
Kaolinit	—	583± 3	980
Halloysit	143—148 ±3	547—555	965—972
„Fireclay” ásványok ...	138—150 ±3	550—562	940—950

A Földtani Intézetben végzett DTA-vizsgálatok során a szegilongi kaolimbánya mintáiban érdekesen jelentkezett a kaolinit — „fireclay” — halloysit sor (40. ábra).

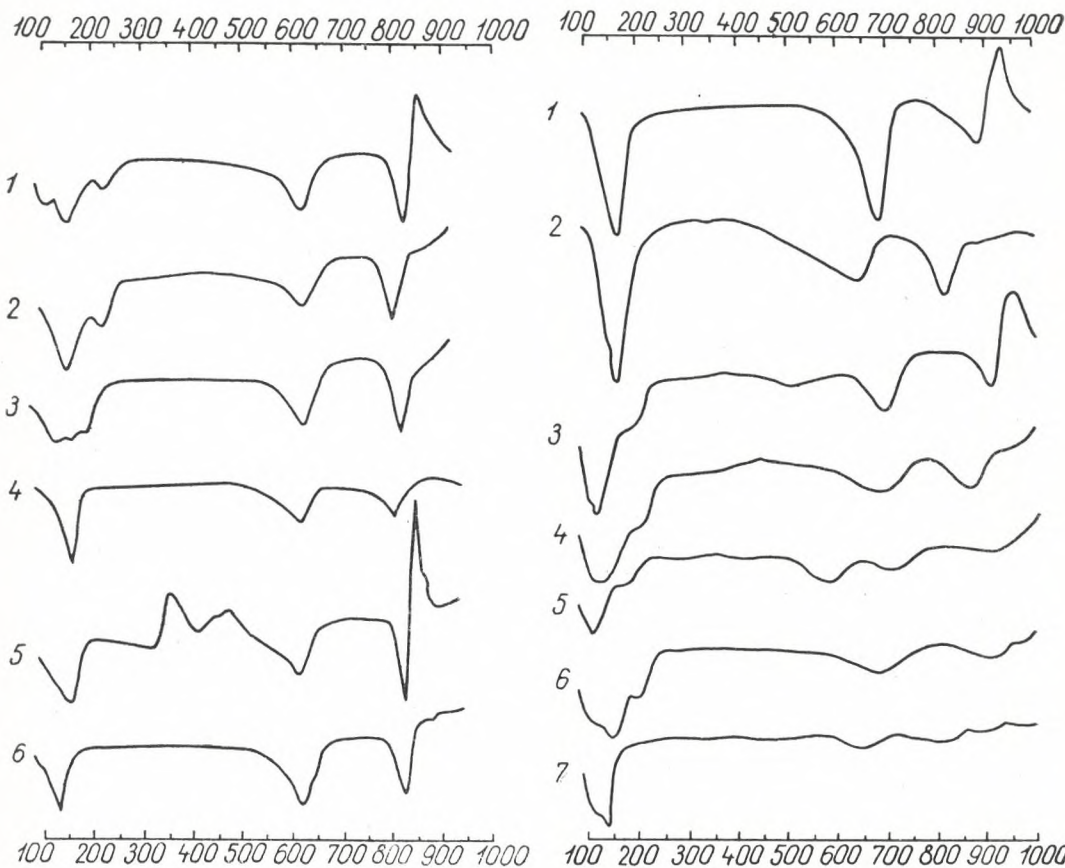
BELJANKIN talált egy olyan kaolinfajtát, melynek DTA görbájén az endoterm csúcs teljesen megegyezik a kaolinitével, de a 950—1000 C° közötti exoterm folyamat teljesen hiányzik. Az ásványt a szovjet kutatók BELJANKIN kezdeményezésére monotermit-nek nevezik. A monotermitet kevert szerkezetű kaolinit-ásványnak gondolják. A kaolinit DTA-görbájéről nyert tapasztalatok alapján azt is feltételezhetnők, hogy a monotermit rosszul kristályosodott kaolinit, melynél az exoterm csúcs kisfokú kristályosodás következtében marad el.

b) Montmorillonoid csoport

A montmorillonoid csoport ásványainak termikus görbéi között sok a közös jelleg. Az első hasonlóság az, hogy 100 és 250 C° között mind-egyiknek endoterm csúcsa van, mely adszorbeált víz távozásától származik. A következő, szintén endoterm csúcs 500 és 800 C° között jelentkezik, a csoport egyes tagjaira eléggé jellemző hőmérsékleten. Ez a csúcs a rácsszerkezet OH-gyökeinek részleges távozását jelzi. Végül kb. 900 C°-nál egy harmadik endoterm csúcs jelentkezik, a szerkezetben levő összes OH-gyök eltávozása és a rács szétesése következtében. Ezt az endoterm csúcsot egy exoterm csúcs szokta követni, amelyet spinelképződéssel értelmeznek. A csoport egyes tagjai között fellépő kisebb, de jellemző különbségeket a következőkben az egyes ásványok DTA-görbéinek ismertetésénél tárgyaljuk.

A montmorillonit termikus görbáját sokan tanulmányozták. Az első endoterm csúcsra, amelynek maximuma valamivel 200 C° alatt szokott kialakulni, HENDRICKS, S. B. és munkatársainak beható vizsgálatai szolgáltatnak értékes adatokat (71). Megállapították, hogy az adszorbeált víz eltávozása megfordítható folyamat. Az adszorbeált víz mennyisége függ a relatív nedvességtől és a kicserélhető kationok minőségétől. Ezért ez a csúcs sem alakra, sem nagyságra nézve nem lehet jellemzője az agyag-ásványnak, ennek alapján mennyiségi montmorillonit-meghatározást nem lehet végezni. Tapasztalatok szerint kicserélhető kation hidratációs energiája befolyásolja a csúcs alakját. A 41. ábra BARSHAD, I. vizsgálatai alapján bemutatja, hogyan változik az első endoterm csúcs alakja a behelyettesített kation minőségétől függően. Mint látható, Ca-, Mg-, Ba-ion esetén az első csúcs kettős, sőt hármas tarajú, viszont Na-, NH₄-, K-ionok

esetében a csúcs egyszeres és területe kisebb. Az NH_4 -gyel telített montmorillonit-csúcs esetében a 400°C körül jelentkező exoterm csúcsok, amelyek a többi mintánál nem mutatkoznak, minden valószínűség szerint NH_3 távozásától erednek.



41. ábra. Montmorillonitok DTA-görbéi. A kicserélhető kation változtatása BARSHAD szerint (7)

- 1 Mg-montmorillonit
- 2 Ca-montmorillonit
- 3 Ba-montmorillonit
- 4 Na-montmorillonit
- 5 NH_4 -montmorillonit
- 6 K-montmorillonit

42. ábra. Montmorillonitok DTA-görbéi

- 1 Upton, Wyoming (GRIM és ROWLAND, 62)
- 2 Otay, Kalifornia (GRIM és ROWLAND, 62)
- 3 Gönc (MÁFI, 1953)
- 4 Budatény (MÁFI, 1955)
- 5 Mád-Koldu (MÁFI, 1955)
- 6 Istenmezeje (MÁFI, 1955)
- 7 Az istenmezejei bentonitból kivont tiszta Na-montmorillonit (MÁFI, 1955)

Az első csúcs tulajdonképpen 3 részből áll:

130 $^\circ\text{C}$ -nál jelentkező csúcs adszorbeált víz,

165 $^\circ\text{C}$ -nál rácsrétegek közötti víz,

220 $^\circ\text{C}$ -nál kicserélhető kation hidratburkából eltávozó víztől származik.

Mindezekből nyilvánvaló hogy az első csúcs alakjából következtetni tudunk a kicserélhető kation minőségére. A magyar bentonitok az esetek legnagyobb részében Ca-montmorillonitot tartalmaznak, ellentétben az Amerikában gyakoribb Na-montmorillonittal.

A Ca-, ill. Na-montmorillonit csúcsainak változásáról saját tapasztalataink is vannak. A Földtani Intézet laboratóriumában munkatársaink kísérleteket végeztek arra, hogy a BUZÁGH—SZEPESI-féle eljárás szerint (19) a bentonitokból kolloidkémiai módszerrel a montmorillonitot Na-montmorillonit alakjában kinyerjék. Az eljárás menetét DTA-vizsgálatokkal követtük. Meggyőződünk arról, hogy a montmorillonit elválasztása kielégítően sikerült, és a nyert termék mindig tökéletes montmorillonit-görbét adott. A 42. ábrán néhány amerikai montmorillonit-görbe után magyar bentonit-előfordulások DTA-görbéit mutatjuk be, végül az istenmezei bentonitból kinyert Na-montmorillonitot.

A montmorillonit DTA-görbéjén a második endoterm csúcs rendszerint 670 és 710 C° között szokott jelentkezni. Ez már a rácsszerkezetben levő OH-gyökök eltávozását jelzi, ami természetesen kétirányú folyamat. Nem teljesen tisztázott, hogy ennek során az összes OH-gyökök eltávoznak-e a rácsból, vagy csak egy részük. Egyesek szerint a 900 C°-os csúcsnál már nincs szerkezeti vízleadás és ez a csúcs csak a rács összeomlását jelzi, mások szerint a 700 C°-nál visszamaradt OH-gyökök csak 900 C°-nál távoznak el teljesen. Van olyan feltevés is, hogy az egyik csúcs az oktaéder-szerkezetből, a másik a tetraéder-szerkezetből eltávozó OH-gyököket jelzi. Megállapítható mindenesetre, hogy a rácsban történő helyettesítések jelentékenyen befolyásolják a 700 C°-os csúcs hőmérsékletét. Általában az Al—hidroxil kötés erősebb mint a Fe—hidroxil, viszont a Mg—hidroxil kötés még az Al-nál is erősebb. Tehát azoknál a montmorillonoid ásványfajtáknál, amelyekben az Al-t Fe helyettesíti (nontronit, beidellit) a második endoterm csúcs 400—600 C°-nál, Mg-helyettesítések esetén (szaponit, hektorit) viszont kb. 800 C°-nál jelentkezik.

A harmadik endoterm csúcsot is befolyásolja a rácsszerkezetben bekövetkezett helyettesítés, éspedig mivel itt a rács teljes széteséséről van szó, egyaránt észrevehető az oktaéder- és a tetraéder-szerkezet helyettesítéseinek hatása is. Talán a csúcs hőmérséklet változása itt nem olyan nagymértékű, mint az előző csúcsnál, viszont nagysága gyakran indokolatlanul csökken, sőt nem egy esetben alig volt észlelhető.

A harmadik endoterm csúcsot követő exoterm csúcs ismét az oktaéder-réteg helyettesítéseitől függ. Al-Mg-helyettesítés esetén az exoterm csúcs élesebbé válik, viszont Al-Fe helyettesítés az exoterm csúcsot teljesen eltüntetheti.

Fentiek alapján a montmorillonoid-csoport többi tagjának DTA-görbéje is könnyen értelmezhető.

A nontronit DTA-görbéjén a szokásos kezdeti nagy adszorpciós csúcs után már 400—500 C° között jelentkezik a második endoterm csúcs (Fe-helyettesítés). A harmadik endoterm csúcs itt is 900 C° táján jelentkezik, de nem elég jellemzően, és az utána következő exoterm csúcs a nagy vastartalom miatt lecsökkent. Bemutatjuk az ungvári nontronit görbét is, amelyet az irodalom egy ideig helytelenül ungvári „kloropálnak” nevezett (43. ábra).

A beidellit is a montmorillonit-szerkezetből Al-Fe helyettesítéssel

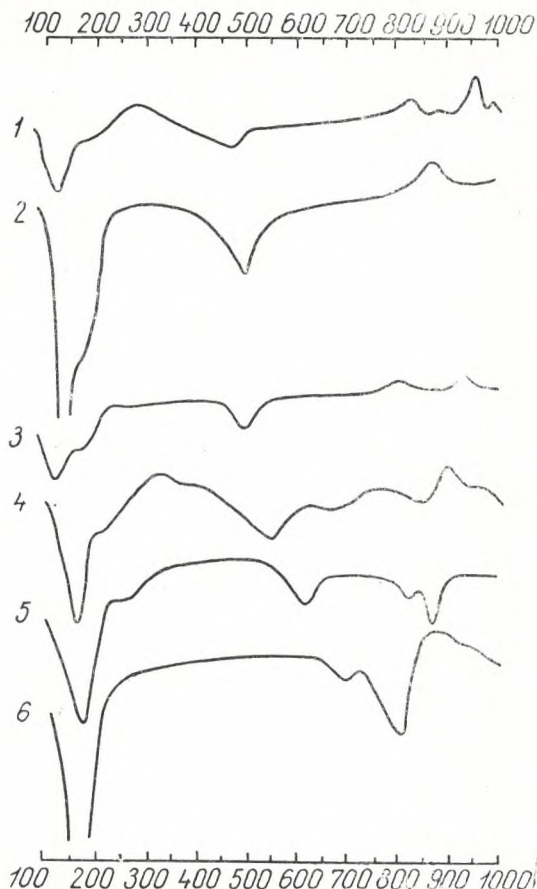
levezethető, de míg a nontronit esetében a helyettesítés 100%-os, a beidellitnél feles arányú. A beidellit DTA-görbéjén a második endoterm csúcs — az elméleti megfontolásokkal összhangban — a montmorillonit 700 C°-os csúcsánál alacsonyabban, de a nontronit 500 C° alatti csúcsánál magasabban, 550–600 C° között jelentkezik. A többi csúcs helyzete nem tolódik el lényegesen. GRIM, R. és ROWLAND, A., bár nem vonja kétségbe a beidellit ásvány önállóságát, mégis sok ún. beidellit-minta DTA-görbéjét elkészítve úgy találta, hogy még a klasszikus lelőhelyről, Beidellből származó minták egyikénél is ásványkeverékkel állunk szemben, éspedig halloysit, illit és montmorillonit keverékével. Másik öt ún. beidellit-minta esetében is hasonló megállapítást tettek. A kérdés eldöntése egyedül a termikus görbe alapján valóban nehéz.

A szaponit szerkezete úgy vezethető le, hogy az oktaéderes szerkezetbe Al helyett Mg lép be. A második endoterm csúcs kb. 800 C°-nál jelentkezik. KIEFER, CH. az általa megvizsgált szaponitminta DTA-görbéjét a következőképpen értelmezi: az első vízleadási csúcsnál (kb. 180 C° körüli maximummal) az ásvány elveszti víztartalmának mintegy 23,8%-át. A második vízvesztés 820–860 C° között okoz endoterm csúcsot. Ennél a folyamatnál az ásvány 4,6% vizet veszít, ami a szerkezeti víz teljes mennyiségének felel meg (43. ábra 6) (84). Az előbb említett csúcsokon kívül még 650 C°-nál is jelentkezik egy endoterm csúcs, ami KIEFER értelmezése szerint α -antigorittól származik. Az

antigorit exoterm csúcsát a szaponit 800 C° fölötti endoterm csúcsa fedi.

A hektorit a Mg-on kívül Li-t is szokott tartalmazni. DTA-görbéje hasonlít a szaponitéra (43. ábra 6).

A szaukonit cinktartalmú montmorillonoid ásvány. Termikus viselkedését Ross, C. S. (141) írja le. 600 C°-ig éppen úgy viselkedik, mint a



43. ábra. Nontronit, beidellit és hektorit DTA-görbéi

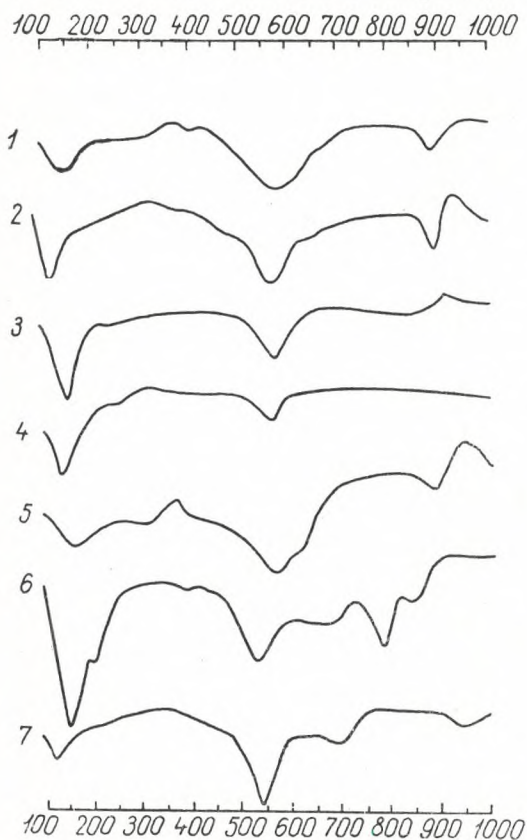
- 1 Nontronit (San Luis Potosi, Mexiko) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 2 Nontronit (Manito, Washington) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 3 „Kloropal” (Ungvár) (MÁFI, 1955)
- 4 Beidellit (Beidell, Colorado) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 5 Szaponit (Cornouailles) (KIEFER, CH., 84)
- 6 Li-tartalmú szaponit (Hektorit) (Hector, Kalifornia) (KERR, KULP és HAMILTON 83)

többi montmorillonoid ásvány, azonban 600 C° fölött újabb cinkszilikátok képződését exoterm csúcsok kísérik.

c) Hidrocsillámok

Bár a természetben igen elterjedt ásvány az illit, mégis igen nehéz tiszta illitmintát szerezni DTA-görbéjének meghatározása céljából, mert a legtöbb illitmintában vagy más agyagásványfeleség szennyezi (pl. kaolinit), vagy az illit a montmorillonoid ásványokkal kevert rácsszerkezetű.

Az illit DTA-görbéje kevésbé jellemző, mint a montmorillonit. A görbe jellege ugyan igen hasonló a montmorillonoid ásványokéhoz, de a csúcsok kevésbé kifejezettek, kisebbek és kevésbé élesek. Az első endoterm csúcs, melyet szintén adszorbeált víz eltávolítása okoz, 100 és 200 C° között jelentkezik, de sokkal kisebb, mint a montmorillonit esetében. 500 és 650 C° között jelentkezik a második endoterm csúcs, amely a szerkezeti víz távozását jelzi. Végül 900 C° körül egy harmadik kis endoterm csúcs a rác szétesését kíséri. A legtöbb esetben a harmadik csúcsot a montmorillonitokhoz hasonlóan azonnal követi egy éles exoterm csúcs, amely ugyancsak spinell képződésével magyarázható, ami az illit montmorillonit szennyezésére utal. GRIM, R. E. és BRADLEY, W. F. (60) megállapítása szerint az illit termikus görbéjének nemcsak az első, hanem a második endoterm csúcsa is megfordítható, mert ha az illitmintát 800 C°-ig felhevítik és utána huzamosabban állni hagyják, a szerkezetéből eltávolított vizet környezetéből



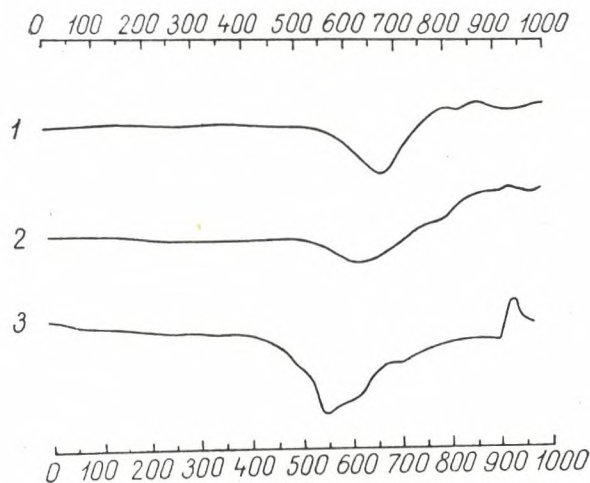
44. ábra. Illitek DTA-görbéi

- 1 Illit (Alexander County, Illinois) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 2 Illit (Vermilion County, Illinois) (GRIM és ROWLAND, 62)
- 3 Pleisztocén agyag (Solt) (FÖLDVÁRINÉ, 42)
- 4 Pleisztocén agyag (Vámosgyörk) (FÖLDVÁRINÉ, 42)
- 5 Svédországi negyedkori talaj (WIKLANDER, 176)
- 6 Illit és montmorillonit (Pioche, Nevada) (KERR, KULP és HAMILTON, 83)
- 7 Illit (Sárospatak, helyesen Füzérradvány) (GRIM és ROWLAND, 62)

is pótolni tudja. Ez azt jelenti, hogy eddig a hőfokig valóban nem esett szét a rácsszerkezet. A 800 C° fölötti végső szétesés után már nem lehet visszaalakítani az eredeti szerkezetet. Az illit exoterm csúcsa, de kisebb mértékben az endoterm csúcsok is sok esetben szabálytalanok, ami arra

vall, hogy az illit szerkezete sem teljesen szabályos és egységes, és lényegében sokszor inkább ásványcsoportról beszélhetnénk, mint egyetlen ásványról.

Igen gyakori, hogy illit és montmorillonit egymásbarétegzett szerkezettel fordul elő. BRADLEY sárospataki illitnek nevezett agyagmintája, amely tulajdonképpen Füzérradványról származik, olyan lemezekből áll, amelyeknek magja illit, azonban a felületén montmorillonittá változott át. Ebből adódik, hogy vegyelemzése, röntgendiagramja megfelel az illitnek, de kationcseréje és általában a kolloid felületi tulajdonságai a montmorillonitra emlékeztetnek.



45. ábra. Hidrocsillámok DTA-görbéi

1 Hidromuszkovit (Nagybörzsöny) (ERDÉLYI, 35; MÁFI, 1956)

2 Paragonit (BARSHAD, 5)

3 Hidromuszkovit? leverrierit (Lukavice, Csehszlovákia) (KONTA, 91)

A DTA-görbéken a kevert rácsszerkezet rendszerint felismerhető. Így pl. a 44. ábra 7. görbájén látható a 600 °C-os illit endoterm csúcs és a 700 °C-os montmorillonit endoterm csúcs is. Az adszorbeált vízleadásból származó első endoterm csúcs nagysága nagyobb, mint az illit esetében szokott lenni, de kisebb, mint a montmorillonitoké általában.

Az illitnek a természetben való nagy elterjedtségére hazai adatokat is tudunk szolgáltatni. A Nagyalföld számos pleisztocén agyagmintáját vizsgáltuk meg, és az uralkodó agyagásvány mindig illit volt (l. 44. ábra 3, 4). Hasonló adatokat nyert WIKLANDER (176) svéd és SOVERI (159) finn negyedkori agyagok vizsgálatánál.

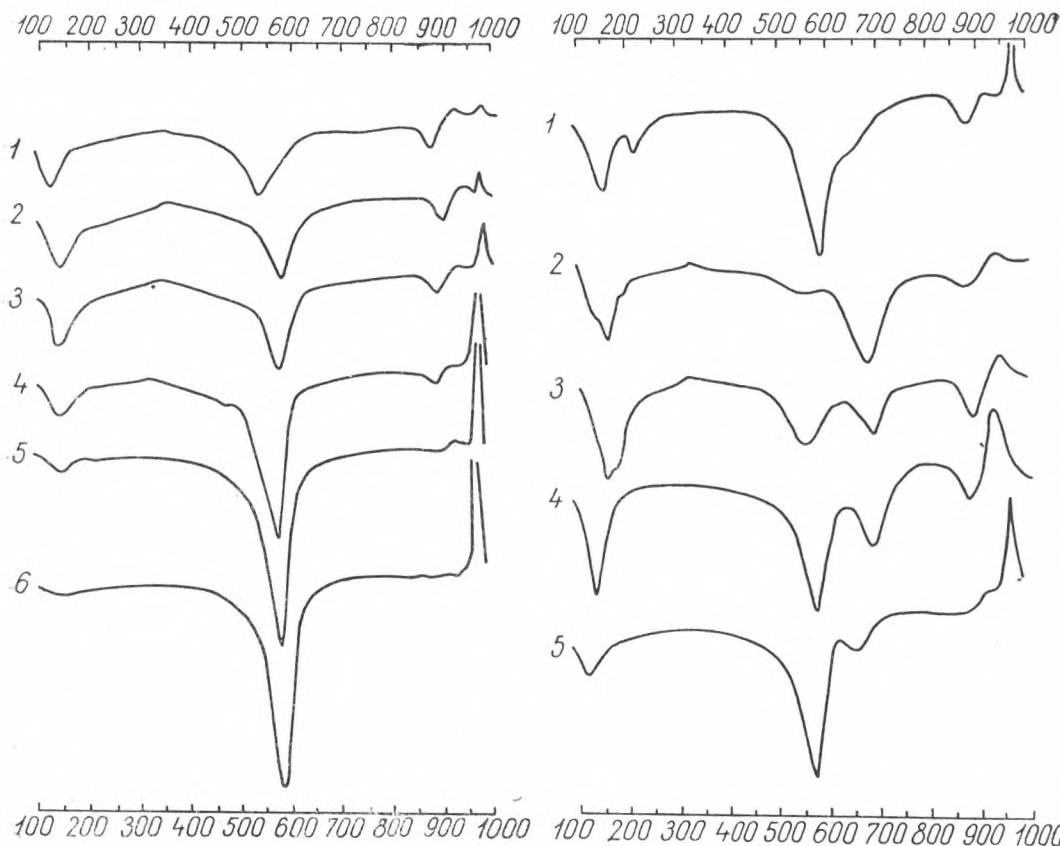
A hidrocsillámok csoportjában kell megemlítenünk az ERDÉLYI JÁNOS (35) által Nagybörzsönyből leírt hidromuszkovitot. A 45. ábra 1. görbéje erről az ásványról készült DTA-felvételünket mutatja. Összehasonlításként alája rajzoltuk a már más helyen említett BARSHAD-féle (5) paragonit-minta görbáját is, amely ERDÉLYI JÁNOS szerint minden valószínűség szerint megfelel a hidromuszkovitnak. Ezt a DTA-görbék hasonlósága is alátámasztja.

Az ábra 3. görbéje egy leverrierit-mintáról készült, amelyet KONTA közöl a könyvében (91).

ERDÉLYI véleménye szerint a KONTA által hidromuszkovitként említett leverrierit inkább szericitnek minősíthető, DTA-görbéje is eltér a nagybörzsönyi hidromuszkovitétól.

d) Agyagásványkeverékek

Mivel a természetben igen gyakori eset, hogy az egyes agyagásványok együttesen (keveredve vagy egymásbanőve) fordulnak elő, ezért több szerző tanulmányozta az agyagásványkeverékek DTA-görbéit is.



46. ábra. Illit- és kaolinitkeverékek DTA-görbéi GRIM és ROWLAND szerint (62)

- 1 95 % illit és 5 % kaolinit
- 2 90 % illit és 10 % kaolinit
- 3 75 % illit és 25 % kaolinit
- 4 50 % illit és 50 % kaolinit
- 5 25 % illit és 75 % kaolinit
- 6 10 % illit és 90 % kaolinit

47. ábra. Agyagásványkeverékek DTA-görbéi

- 1 50 % Ca-montmorillonit és 50 % kaolinit (GRIM, 58)
- 2 75 % Na-montmorillonit és 25 % illit (GRIM és ROWLAND, 62)
- 3 25 % Na-montmorillonit és 75 % illit (GRIM és ROWLAND, 62)
- 4 Kaolinit, Na-montmorillonit és illit (1 : 1 : 1 arányban) (GRIM, 58)
- 5 Kaolinit, Na-montmorillonit és illit (3 : 1 : 1 arányban) (GRIM, 58)

GRIM, R. E. (58) agyagásványok különböző arányú mesterséges keverékeit állította elő. Kaolinit és illit keverékek esetében (46. ábra) megállapítható, hogy a két agyagásvány egymás melletti kimutatása — kizárólag DTA-görbe alapján — zavart okozhat. Az illit első csúcsa megtévesztő lehet, mert ebből a „fireclay” agyagra is lehetne következteni. Az illit második csúcsa és a kaolinit nagy endoterm csúcsa fedik egymást. Az illit harmadik csúcsa és az azt követő kis exoterm csúcs a kaolinit nagy exoterm csúcsától különváltan jelentkezik, sajnos azonban az illitnél éppen a csúcsok nem eléggé kifejezettek.

Ca-montmorillonit és kaolinit meghatározása egymás mellett könnyebb feladat, mert mindkét ásvány jellemző csúcsai jól felismerhetően jelentkeznek. Hasonló az eset Na-montmorillonit és kaolinit keverékek esetében is (47. ábra).

Ismét nehezebb a felismerés, ha montmorillonit mellett illit van, bár mint a 47. ábrán látható, az illit 600 C°-os csúcsa, a montmorillonit 700 C°-os csúcsa elárulja a két ásvány együttes jelenlétét.

A 47. ábra két utolsó görbáját kaolinit, illit és montmorillonit keverékéről GRIM készítette. Ebben az esetben az illit kimutatása úgyszólván lehetetlen, mert az első csúcsát a montmorillonit csúcsa fedi el, a másodikat pedig a kaolinité. A görbe bizonyos szabálytalanságai esetleg mégis felhívhatják a figyelmet a keveredés lehetőségére.

e) Különleges agyagásványok

A 48. ábrán két allofán DTA-görbáját mutatjuk be WHITE, W. A. (173) szerint. Az 1. és 2. görbe úgy készült, hogy a mintákat vizsgálat előtt 12 órán átszáritották 110 C°-on, a 3. és 4. görbe pedig ugyanezen mintákról készült DTA-felvétel eredeti nedvességtartalommal. Mint látható, az allofánminták eredeti adszorbeált nedvessége igen nagy. Az 500 C° fölött mutatkozó kis endoterm csúcs valószínűleg szennyezéstől származik. Az 1000 C° fölötti exoterm csúcs új módosulat képződését jelzi. Az allofánok amorf jellegű agyagásványok, DTA-görbájukön 1000 C°-nál mutatkozó exoterm csúcs miatt mégis a kaolincsoport ásványaival szokták tárgyalni.

A 48. ábra legutolsó görbéje a dillnitről készült. Ez az ásvány Cseh-szlovákiában, Banská Belá (Dilln) falu közelében fordul elő és már több mint 100 év előtt HUTZELMANN leírta. Eddig azt hitték, hogy a kaolinit és diaszpor keveréke. KONTA, J. legújabban megállapította (90, 91), hogy a dillnit önálló agyagásvány nagy Al_2O_3 -tartalommal. DTA-görbáját a 48. ábrán mutatjuk be, KONTA szerint. A görbén látható, hogy adszorbeált vízleadása úgyszólván nincs. Szerkezeti vizét szokatlanul magas hőmérsékleten, 700 és 900 C° között veszti el, endoterm csúcsának maximuma 860 C°-nál van. Csak a talknál és a muszkovitnál találkozunk ilyen magas hőmérsékletű vízleadással, de ezeknek a csúcsa lényegesen laposabb. A pirofillit DTA-görbéje is egészen más jellegű. A DTA-görbe alapján KONTA azt a két megállapítást tette, hogy a dillnit nedvességfeltevő képessége igen csekély, az OH-csoportok viszont a kristályrácsban igen erősen kötöttek.

Kiegészítésképpen megemlítjük, hogy a Nemzeti Múzeum dillnit-mintájának DTA-vizsgálatát KONTA dolgozatának megjelenése után mi

is elvégeztük és vele egyező görbét kaptunk. Eredményét azzal egészíthetjük ki, hogy a vizsgálatot 1150 C° -ig folytattuk annak eldöntésére, hogy 1000 C° felett nem jelentkezik-e egy második csúcs. Megállapítottuk, hogy az említett hőfokig a DTA-görbén újabb csúcs nem jelentkezik.

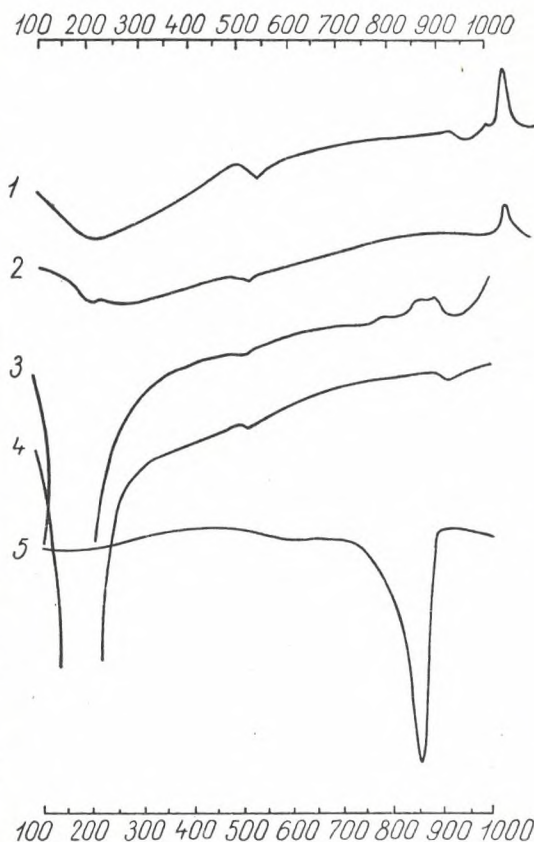
6. Foszfátok

A foszfátok termikus vizsgálatánál hőváltozással járó folyamatok vízvesztéskor, diszszociációkor és módosulatváltozáskor lépnek fel. Várható tehát, hogy a legtöbb foszfátásvány DTA-görbéjén jellemző csúcsok jelentkeznek.

MANLY, R. L. (119) 14 foszfátásvány DTA-görbéjét határozta meg és azok csúcsait értelmezte (49., 50. ábra). A legtöbb foszfátásványnál [variscit, bolivarit, lazulit, wavellit, evansit, bobierit, vivianit, zepharovichit (?)] alacsony hőmérsékleten ($100\text{--}300\text{ C}^\circ$ között) endoterm csúcs jelentkezik, amely kristályvíz távozását jelzi. Sok mintánál $600\text{--}700\text{ C}^\circ$ között is jelentkezik endoterm csúcs, ez rendszerint a szerkezetből eltávozó OH-t jelzi. A magasabb hőmérsékleten mutató exoterm csúcsok átkristályosodást jeleznek. Külön figyelmet érdemel a 49. ábra 7. görbéje, amely egy szintetikus AlPO_4 -ről (berlinit) készült. A görbe hasonló a kvarcéhoz, csak ennél a csúcs 585 C° -nál, tehát a kvarcnál 10 C° -kal magasabb hőmérsékleten jelentkezik. Ez a csúcs is módosulatváltozást jelez, és pedig az α -módosulat átalakulását β -módosulattá.

A MANLY-féle foszfát-görbék különlegesen elferdült csúcsainak oka regisztráló berendezésében keresendő. Közölt rajzai arra vallanak, hogy a regisztráló írószerkezete nem egyenes, hanem körív mentén mozgott.

A fluorapatitra egyetlen irodalmi utalást találtunk: SILVERMAN, S. R., FUYAT, R. K. és WEISER, J. D.-nél (157). Eszerint 950 C° -ig a fluorapatit termikus görbéjén nincs hajlat.

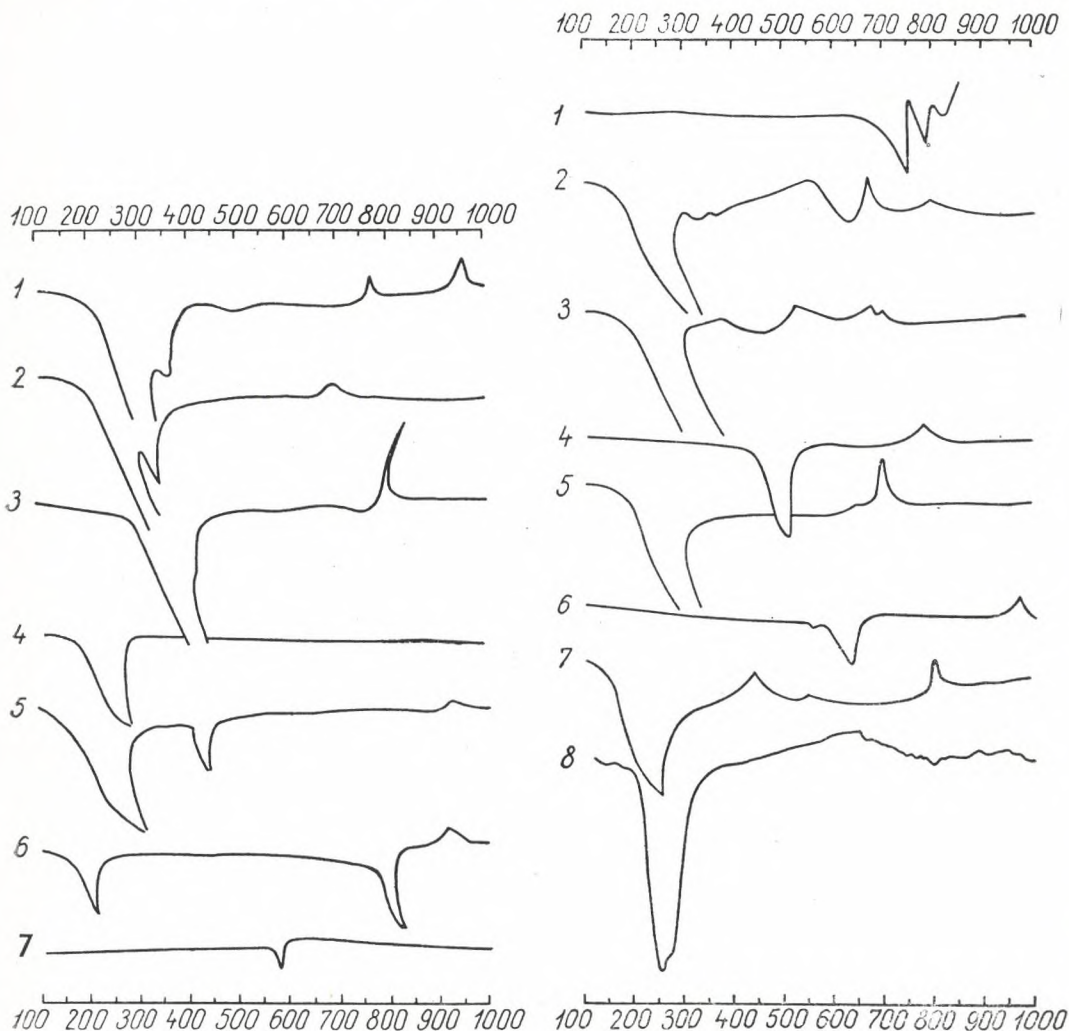


48. ábra. Allofán és dillnit DTA-görbéi

- 1 Rózsaszínű allofán* (Lawrence County, Indiana) (WHITE, 173)
- 2 Üveges allofán* (Lawrence County, Indiana) (WHITE, 173)
- 3 Természetes nedvességtartalmú rózsaszínű allofán
- 4 Természetes nedvességtartalmú üveges allofán
- 5 Dillnit (Banská Belá) (KONTA, 90)

* A minta 110 C° -on szárítás után került vizsgálatra.

1957-ben NORRISH, K., ROGERS, L. E. R. és SHAPTER, R. E. (128) egy új alumíniumfoszfát-ásványt írt le kingit néven $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}]$. Görbéjét az 50. ábrán mutatjuk be.



49. ábra. Foszfátok DTA-görbéi
MANLY, R. L. szerint (119)

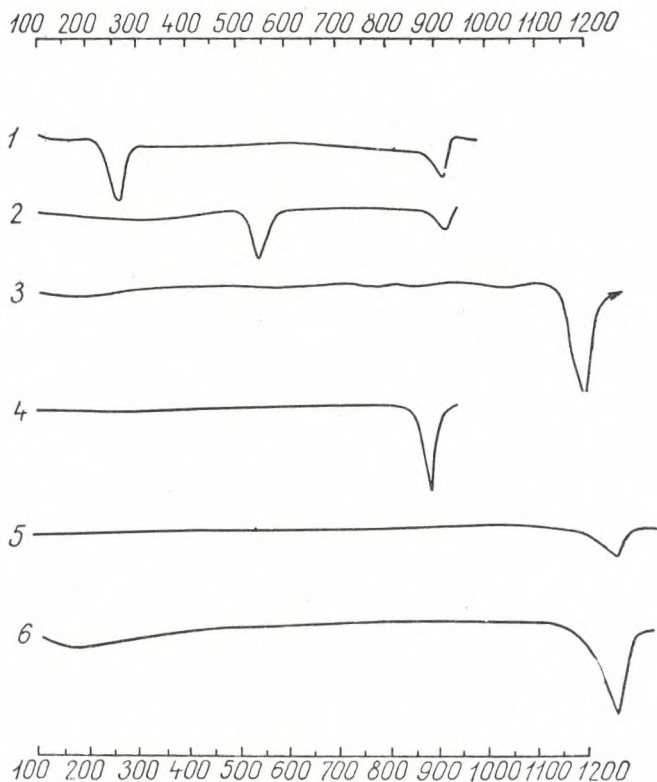
- 1 Zepharovichit? (Csehszlovákia)
- 2 Wavellit (Montgomery, Arkansas)
- 3 Türkiz (New Mexico)
- 4 Variscit (Fairfield, Utah)
- 5 Bolivarit (Ponte Verde, Spanyolország)
- 6 Lazulit (Georgia)
- 7 Mesterséges berlinit

50. ábra. Foszfátok DTA-görbéi
MANLY, R. L. szerint (119)

- 1 Amblygonit (Black Hills, Dakota)
- 2 Vivianit (Keystone, Dakota)
- 3 Bobierit (Edgerton, Minnesota)
- 4 Wardit (Lewiston, Utah)
- 5 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (mesterséges)
- 6 Augelit (Laws, Kalifornia)
- 7 Evansit (Goldberg, Idaho)
- 8 Kingit (NORRISH, ROGERS és SHAPTER, 128)

7. Szulfátok

A vízmentes szulfátok DTA-görbéin általában csak polimorf átalakulások következtében jelentkezik csúcsok, esetleg olvadási csúcsok is adódhatnak. A víztartalmú szulfátoknál a víztartalom elvesztése is adhat endoterm csúcsot. Egyes szulfátásványoknál ezenkívül más folyamat is felléphet, pl. oxidáció, vegyértékváltozás, bomlás stb.



51. ábra. Szulfátok DTA-görbéi CVETKOV és VALJASIHINA szerint (26)

- | | |
|-------------|-------------|
| 1 Thenardit | 4 Anglezit |
| 2 Glauberit | 5 Anhidrit |
| 3 Barit | 6 Cölesztin |

A szulfátok DTA-vizsgálatáról, a gipsz és az alunit-sor kivételével, a legutóbbi évekig kisszámú irodalmi adat állt rendelkezésünkre. Ezen a vonalon hézagpótló munkát végzett CVETKOV, A. J. és VALJASIHINA, E. P. (26). Munkájukból egységes képet kapunk a szulfátásványok termikus viselkedéséről.

A thenardit (Na_2SO_4) termikus görbéjén két endoterm folyamat észlelhető (51. ábra). Az első 230°C -nál kezdődik és maximuma 270°C -nál van, ez megfordítható polimorf átalakulás. A második endoterm folyamat 890°C -nál következik be, és a thenardit megolvadását jelzi.

A glauberit [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$] DTA-görbájén szintén két endoterm csúcs mutatkozik. Az első csúcs kezdete 520°C -nál van és 540°C -nál éri el a maximumát, ez a kettős-só szétesését jelzi CaSO_4 -re és Na_2SO_4 -re. A második csúcsnál (890 – 910°C) az anyag megolvad.

A barit (BaSO_4) termikus görbájén a szokásos 1000°C -ig terjedő felmelegedés esetén nem jelentkezik semmiféle csúcs, de 1150°C -nál endoterm csúcs jelentkezik, amely a barit polimorf átalakulásától származik. A változás két irányú, a hűlési görbén ugyanezen hőfoktól kezdődően exoterm csúcsként jelentkezik (51. ábra 3).

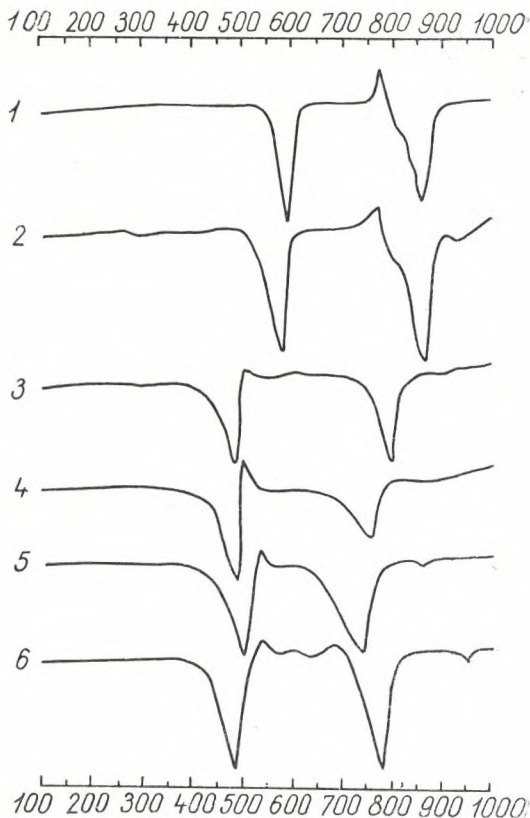
Az anglezit (PbSO_4) termikus görbájén 860°C -nál polimorf átalakulás következtében endoterm csúcs keletkezik, azonkívül CVETKOV és munkatársa megfigyelése szerint ismételt felmelegítés és lehűtés esetén 960°C -nál is fellep egy endoterm csúcs, amelynek értelmezését azonban nem tudja megadni.

Az anhidrit (CaSO_4) DTA-görbéje a baritéhoz hasonlóan 1000°C -ig szintén nem jelez semmiféle hőtartalomváltozással járó folyamatot, de 1190°C -nál kezdődő és 1200°C -nál tetőző endoterm csúcs jelenik meg. Ez a csúcs is polimorf átalakulástól származik (51. ábra 5). Mivel a gipsz DTA-görbéje, mint látni fogjuk, a vízleadás következtében az anhidritétől eltér, a DTA kényelmes módszerként használható a földtani kutatásban a gipsz és anhidrit megkülönböztetésére.

A cölesztin (SrSO_4) termikus görbéje a baritéhoz igen hasonló, 1145°C -tól kezdődően ugyancsak polimorf átalakulás következtében endoterm csúcs jelentkezik. A folyamat ugyancsak megfordítható (51. ábra 6).

Az alunit- és jarosit-sor tagjainak termikus viselkedését az említett szerzőkön kívül KULP, J. L. és ADLER, H. H. tanulmányozta behatóan (95). Az adatok között nincs lényeges eltérés.

Az alunit DTA-görbájén (52. ábra 1, 2) két nagy endoterm és egy kis exoterm csúcs látszik. Az első nagy endoterm csúcs maximuma kb.



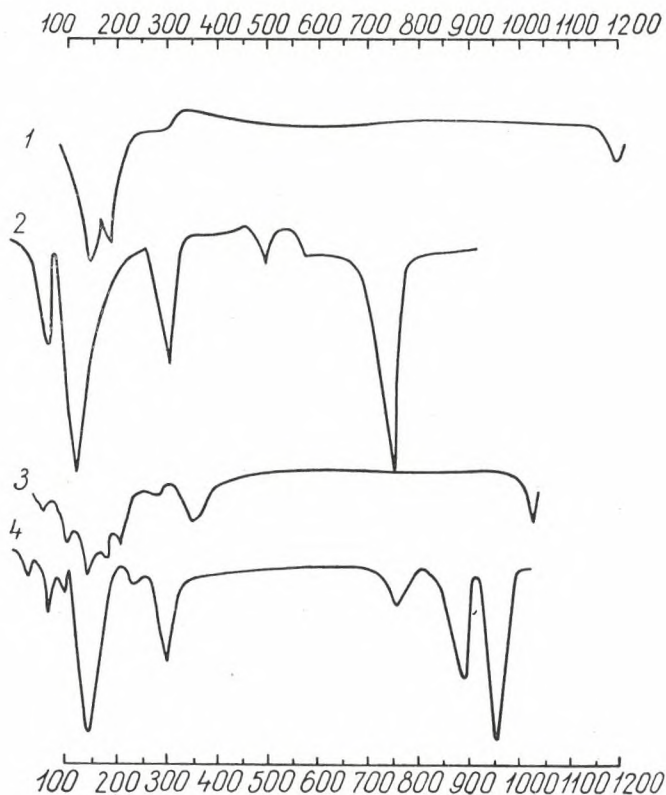
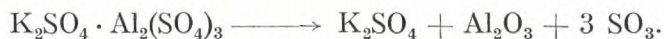
52. ábra. Alunit és jarosit DTA-görbéi

- 1 Alunit (Santa Rita, New Mexico) (KULP és ADLER, 95)
- 2 Alunit (Nevada) (KAUFFMAN és DILLING, 78)
- 3 Jarosit (Los Lamentos, Mexico) (KULP és ADLER, 95)
- 4 Jarosit, mesterséges (CVETKOV és VALJASIHINA, 26)
- 5 Plumbojarosit (Almada, Mexico) (KULP és ADLER, 95)
- 6 Argentojarosit (Eureka, Utah) (KULP és ADLER, 95)

550 C°-nál alakul ki. Ennél a csúcsnál az alunit rácsszerkezete szétbomlik víz eltávozása közben. A bomlás a következőképpen írható fel:



760 C° fölött kis exoterm csúccsal megkezdődik az $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rekrisztallizációja, az exoterm csúcs azonban rövidesen nagy endoterm csúcsba megy át, mert a következő újabb bomlás indul meg:



53. ábra. Víztartalmú szulfátok DTA-görbéi CVETKOV és VALJASIHINA szerint (26)

1 Gipsz 3 Epszomit
2 Melanterit 4 Goszlarit

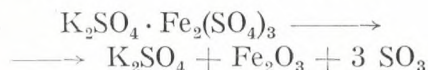
Ennek a második csúcsnak a maximuma az egyes szerzők szerint 810—850 C° között alakul ki.

A jarosit görbéje a szerkezeti analógia következtében hasonló az alunit görbéjéhez, mindössze a csúchőmérsékletek értékeiben van némi eltérés. Az első endoterm csúcs a jarosit esetében kb. 100 C°-kal alacsonyabb hőmérsékleten, kb. 460 C°-nál jelentkezik, jelölül annak, hogy a

Fe-OH kötés lazább, mint az Al-OH kötés. A bomlás folyamata is hasonló, mint az alunitnál volt:



A keletkezett Fe_2O_3 a bomlás befejezése után azonnal átkristályosodik, ellentétben az alunit bomlásánál keletkező Al_2O_3 magasabb hőmérsékleten bekövetkező átkristályosodásával. A hematit átkristályosodását közvetlenül az első endoterm csúcsot követő kis exoterm csúcs jelzi. A jarosit második endoterm csúcsa $700\text{ }^\circ\text{C}$ -nál kezdődik, a bomlás a következő egyenlet szerint megy végbe:



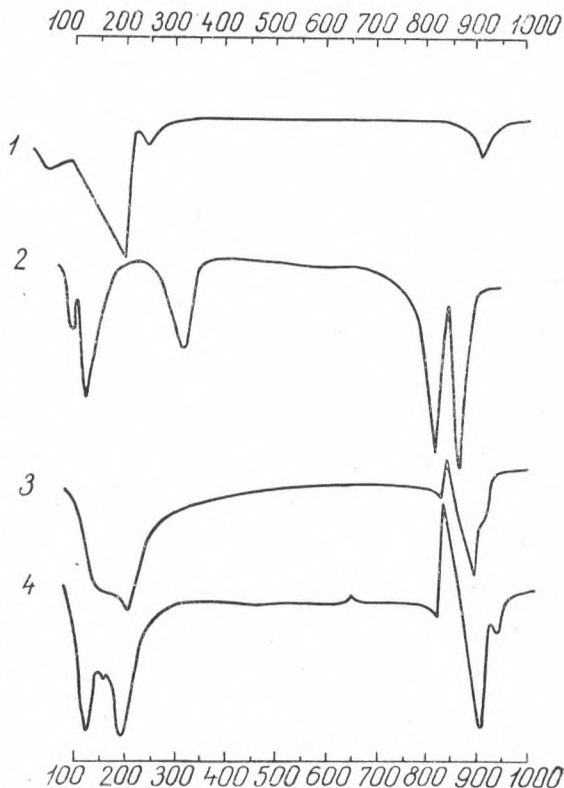
Ez a bomlás is alacsonyabb hőmérsékleten következik be, mint az alunit esetében.

Az 52. ábrán a plumbojarosit és az argentojarosit DTA-görbéjét is bemutatjuk KULP és munkatársai szerint.

A víztartalmú szulfátoknál a víztartalom elvesztése következtében a termikus görbéken endoterm csúcsok jelennek meg, ezek helyzete és alakja azonban az egyes ásványokra általában jellemző (53., 54. ábra).

A gipsz ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) termikus görbéjén 100 és $200\text{ }^\circ\text{C}$ között kettős nagy endoterm csúcs látszik, az első endoterm csúcsnál másfél molekula kristályvíz távozik, a második csúcsnál pedig a maradék fél molekula, ezután a görbe teljesen megfelel az anhidritnek, mert csak $1180\text{ }^\circ\text{C}$ felett jelez endoterm csúcsot az anhidrit polimorf átalakulása következtében.

A melanterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) vízleadása három lépésben történik 60 és $320\text{ }^\circ\text{C}$ között. Ezenkívül még több kisebb nagyobb endoterm és exoterm csúcs teszi igen bonyolulttá a melanterit görbéjét. CVETKOV és VALJASIHINA magyarázata szerint a 425 és $550\text{ }^\circ\text{C}$ között fellépő folyamatok a ferroszulfát ferriszulfáttá alakulását jelzik a következő reakcióegyenlet szerint:



54. ábra. Víztartalmú szulfátok DTA-görbéi
CVETKOV és VALJASIHINA szerint (26)

1 Mirabilit
2 Kalkantit
3 Aluminit
4 Aluminit (Gánt) (GEDEON-KLIBURSKY,
Eötvös L. Tud. Egyet. Ásvány-Kőzettani Int.)

Az utolsó endoterm folyamatnál, 650—750 C° között, a vasszulfát Fe_2O_3 -ra és SO_3 -ra esik szét.

Az epszomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) termikus görbájén 50—350 C° között hét endoterm csúcs látható, ez mind a víztartalom fokozatos elvesztésétől származik, közben számos közbülső hidrát keletkezik. 350 C° és 1000 C° között csúcs nem látható, 1000 C° felett azonban ismét endoterm folyamat jelentkezik, amely megfordítható és a MgSO_4 polimorf átalakulásával függ össze.

A mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) DTA-görbájén négy endoterm folyamat jelentkezik, az első 30—40 C° között, amikor a nátriumsulfát kristályvizében megolvad. 100 C°-nál az olvadékból a víz kiforr és vízmentes nátriumsulfát marad vissza. A harmadik csúcs 230—241 C° között a thenardit görbájéből már ismerős, ez a Na_2SO_4 megfordítható polimorf átalakulása. A negyedik csúcs 884—910 C° között a Na_2SO_4 megolvadását jelzi.

A kalkantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) vízleadása három lépésben történik. Az első (85—95 C°) és második (110—120 C°) endoterm csúcsnál 2—2 molekula kristályvíz távozik, a harmadik endoterm csúcsnál pedig (240—320 C°) a visszamaradt monohidrát az utolsó molekula vizét is elveszti. A termikus görbén 800 C° felett még két endoterm csúcs jelentkezik, a folyamatok nem fordíthatók meg és a rézsulfát két lépésben lejátszódó hőbomlását jelzik.

Az aluminit [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$] termikus görbájén 100 és 250 C° között kettős endoterm csúcs jelzi a víztartalom fokozatos elvesztését. 840 C°-nál éles exoterm csúcs van, ahol az aluminit Al_2O_3 -ra és $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -ra esik szét (CVETKOV és VALJASIHINA értelmezése szerint).

Az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 890 C°-os endoterm csúcsnál tovább bomlik Al_2O_3 -ra és SO_3 -ra. A CVETKOV által közölt aluminit-görbéhez igen hasonlót közöl GEDEON T. a gánti aluminit ismertetésénél (50).

8. Karbonátok

A karbonátok vizsgálatánál a DTA szerepe jelentős, egyrészt mert a karbonátok bomlási folyamatairól részletesen tájékoztat, másrészt mert sok esetben gyors felismerésüket teszi lehetővé. Említett okokból a karbonátok DTA-vizsgálatának jelentős irodalma van.

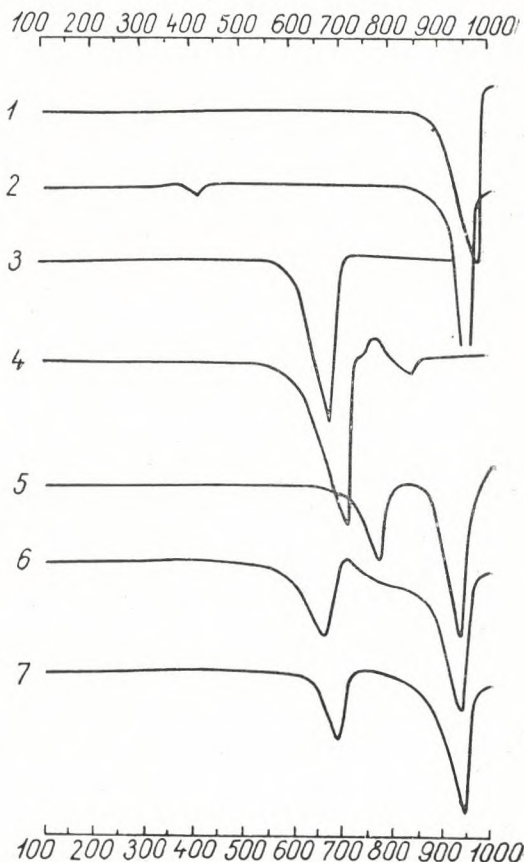
A kalcit termikus görbájén egyetlen nagy endoterm csúcs jelentkezik 800 és 900 C° között, amely a kalcit hőbomlását jelzi. KULP, J. L., KENT, P. és KERR, P. F. (96) megvizsgálták, hogy a szemcseméretetek mennyiben befolyásolják a bomlást jelző csúcs hőmérsékletét, és azt találták, hogy a szemcseméret az endoterm hajlat kezdeti hőmérsékletét és a maximum hőmérsékletét is befolyásolja. A csúchőmérséklet fenti szerzők megfigyelése szerint a szemcsemérettől függően 980 C°-tól 930 C°-ig változik.

Felmerül a kérdés, hogy az aragonit DTA-görbéje azonos-e a kalcitéval. FAUST, G. T. (38) vizsgálatai megmutatták, hogy az aragonit termikus görbájén a 800 C° felett bekövetkező nagy hőbomlású folyamaton kívül még egy kis endoterm csúcs jelentkezik 387 és 488 C° között változóan. Ez a kis endoterm csúcs az aragonit \rightarrow kalcit egy irányú átalakulást jelzi, a csúcs a hűlési görbén nem jelentkezik. Ezután a görbe már természetesen megegyezik a kalcitéval. Mivel az aragonit \rightarrow kalcit átalaku-

lási hő csekély, észlelésére elég érzékeny DTA-berendezésre van szükség. Alkalmas érzékenységgű készülékkel azonban a kalcit és az aragonit megkülönböztetése lehetséges (55. ábra).

A magnezit DTA-görbéjéről több irodalmi adat van, ezek között ellentmondások is akadnak, ami nyilvánvalóan a vizsgált minták szennyezettségének következménye. A tiszta magnezit hőbomlását jelző nagy endoterm folyamat maximuma 670–720 °C között alakul ki. KULP, KENT és KERR (96) megállapítása szerint a szemcseméret befolyása a csúcs hőmérsékletre valamivel kisebb, mint a kalcitnál. WIEDEN, P. (172) rámutat arra, hogy az endoterm csúcs után a legtöbb magnezit-mintánál 705 °C táján kis exoterm csúcs is látszik. Szerinte ez a csúcs azt a kristályosodási hőt jelzi, amely a magnéziumoxidnak periklásszá alakulását kíséri. Az 55. ábra 4. görbéje olyan magnezitről készült, amelynek rácsába kevés Fe^{2+} épült. A vas jelenlétét elárulja a nagy endoterm csúcsot követő exoterm csúcs, amely a Fe^{2+} oxidációjától származik. A görbén 800 °C felett látható kis endoterm csúcs kalcitszennyezéstől származik. A kalcitcsúcs azért jelentkezik kisebb hőmérsékleten (pl. 1. görbe), mert a csúcs hőmérséklet a bomló anyag kis mennyisége esetén a szokásos meghatározási módnál általában ebben az irányban tolódik el (l. a 12. oldalon).

A dolomit $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ hőbomlása két lépésben következik be. A dolomitok termikus görbéjén két éles endoterm csúcs alakul ki, az első csúcsnál, mely kb. 800 °C-nál jelentkezik, a MgCO_3 bomlik [és periklásszá alakul, a második csúcsnál, kb. 910 °C hőmérsékleten következik be a CaCO_3 bomlása. FAUST, G. T. (36) már régebben felfigyelt arra a jelenségre, hogy a magnezit endoterm csúcsa mintegy 130 °C-al alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik, mint a dolomit magnéziumkarbonátjának



55. ábra. Karbonátok DTA-görbéi

- 1 Kalcit (KULP, KENT és KERR, 96)
- 2 Aragonit (FAUST, 38)
- 3 Magnezit (KULP, KENT és KERR, 96)
- 4 Vastartalmú magnezit kalcit-szennyezéssel (KULP, KENT és KERR, 96)
- 5 Dolomit (Nyírád-Cserhegy) (FÖLDVÁRINÉ, KOBLENCZ, 46)
- 6 CaCO_3 és MgCO_3 keverék (a keverék aránya megfelel az 5. alatti dolomit összetételének) (FÖLDVÁRINÉ, KOBLENCZ, 46)
- 7 Dolomit + 5% KCl (Nyírád-Cserhegy) (FÖLDVÁRINÉ, KOBLENCZ, 46)

bomlását jelző csúcs, a kalcit csúcsa viszont valamivel magasabban van, mint a dolomit kalciumkarbonátjának csúcsa. Ez lehetőséget nyújt arra, hogy DTA segítségével a dolomitot és a magnezitet megkülönböztethessük, ill. egymás mellett is meghatározzuk. FAUST megállapítását vizsgálataink során (46) azzal támasztottuk alá, hogy tiszta CaCO_3 -ból és tiszta MgCO_3 -ból olyan arányú mesterséges keverékeket készítettünk, mint amilyen arányban az általunk megvizsgált dolomitokban jelen voltak. Minden esetben azt találtuk, hogy a keverékben levő MgCO_3 jelentősen alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, mint a dolomit magnéziumkarbonátja. Az 55. ábra 6. görbéje egy olyan arányú CaCO_3 és MgCO_3 keverékről készült, amely az 5. görbén bemutatott nyírad-cserhegyi dolomitnak felel meg. Mint látható, az első csúcs-hőmérsékletek között 125°C különbség van.

A dolomit bomlása azonban sok esetben szabálytalanul megy végbe, amit DTA-eredményeink értékelésénél figyelembe kell venni. BERG, L. G. (12) és újabban GRAF, D. L. (56) felhívták a figyelmet arra, hogy oldható alkáli-sók hatására a dolomit első csúcsa alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik.

A dolomit hőbomlásának rendellenességeire vonatkozóan FÖLDVÁRINÉ és KOBLÉNCZ V. (46) is végeztek rendszeres vizsgálatokat. Különböző, vízben oldható és nem oldható alkáli- és földalkálisó hatását vizsgálták a dolomit bomlásánál. Megállapították, hogy már $0,1\%$ NaCl jelenléte észrevehetően csökkenti a dolomit első csúcsának hőmérsékletét. A NaCl-koncentráció növelésével a hatás fokozódik, maximumát azonban 5% NaCl esetében eléri, és a NaCl-szennyezés további növelésével a csúcs-hőmérséklet csökkenése tovább nem fokozódott. Más alkálisókkal azonban nagyobb hatás is elérhető volt. Általában leginkább az alkálinitrátok csökkentették a csúcs hőmérsékletét. Az alkáliföldfémek oldható sóinak hatása valamivel kisebb. A vízben nem oldható sók nem módosították a dolomit csúcsainak hőmérsékletét.

A különböző sók hatására jelentkező csúcs-hőmérsékleteket táblázatban foglaljuk össze. Megjegyezzük, hogy a táblázatban feltüntetett eredmények minden esetben 5% -nyi mennyiségben hozzákevert sószennyezés hatását jelzik. A kísérletek az 55. ábrán bemutatott nyírad-cserhegyi mintán történtek.

A jelenség magyarázatára szerzők csupán feltevéseket közöltek, de ezeket bizonyítani nem tudták. Az újabb vizsgálatok még további megfigyeléseket eredményeztek. Az oldható sók a kalcit bomlásának hőmérsékletét nem befolyásolták, ellenben a magnezit bomlását éppen olyan értelemben változtatták meg, mint a dolomitét. Fe_2O_3 -szennyezés nem módosította észrevehetően a dolomitcsúcsok helyzetét. 10% AgCl hatására a dolomit első csúcsának hőmérséklete mintegy $30\text{--}40^\circ\text{C}$ -kal emelkedett, tehát az AgCl-bomlást késleltető hatása volt megállapítható. A vizsgálatok még tovább folynak.

Minderre azért térünk ki részletesebben, mert eddigi vizsgálataink során több esetben talákoztunk már ilyen rendellenes csúcsú dolomittal. Legtöbbször sikerült ezekben az esetekben a zavaró szennyezést a dolomit mellől kimosni, és utána a dolomit csúcsai már szabályszerűen jelentkeztek. A minta vizsgálatának kiértékelése így módon lehetővé vált.

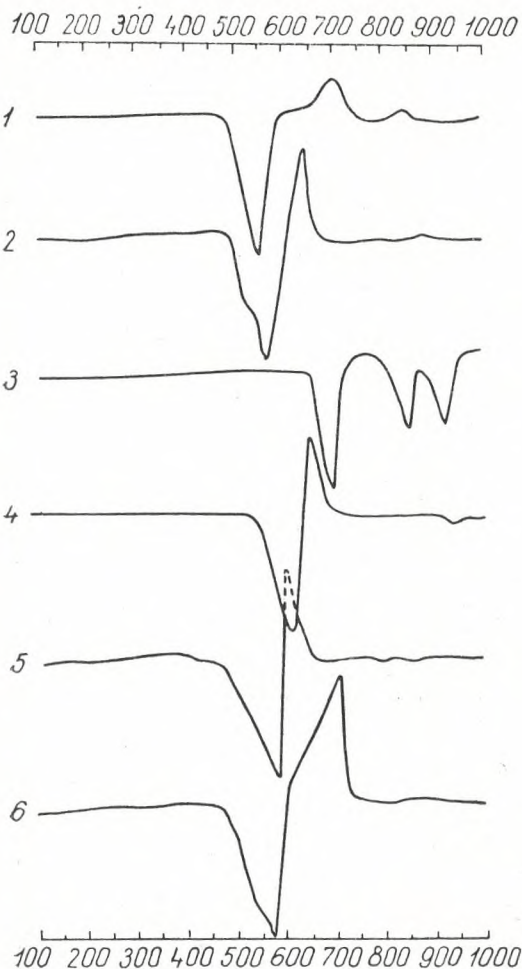
Minta		Első csúcs hőmérséklete
Tiszta dolomit		780 C°
Tiszta dolomit	+ LiCl	520
„	+ NaCl	710
„	+ KCl	695
„	+ RbCl	670
„	+ CsCl	610
„	+ Li ₂ CO ₃	600
„	+ Na ₂ CO ₃	620
„	+ K ₂ CO ₃	670
„	+ LiNO ₃	500
„	+ NaNO ₃	570
„	+ KNO ₃	570
„	+ RbNO ₃	575
„	+ CsNO ₃	575
„	+ Li ₂ SO ₄	650
„	+ Na ₂ SO ₄	720
„	+ K ₂ SO ₄	740
„	+ Rb ₂ SO ₄	660
„	+ MgCl ₂	710
„	+ CaCl ₂	700
„	+ SrCl ₂	650
„	+ BaCl ₂	700
„	+ MgCO ₃	640 és 780
„	+ BaCO ₃	790
„	+ Mg(NO ₃) ₂	650
„	+ Ca(NO ₃) ₂	600
„	+ Sr(NO ₃) ₂	540
„	+ Ba(NO ₃) ₂	790
„	+ MgSO ₄	620
„	+ CaSO ₄	790
„	+ BaSO ₄	790

A huntit [$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$] nevű ritka ásványt 1953-ban FAUST, G. T. írta le (39). DTA-görbájén 644 C°-nál és 900 C°-nál jelentkezett endoterm csúcs. A dolomittól főképpen a csúcsterületek aránya különbözteti meg. A dolomit esetében ugyanis a MgCO_3 bomlását jelző csúcs és a CaCO_3 bomlását jelző csúcs aránya kb. 3 : 5, a huntit esetében viszont 4 : 2. A huntitnak egy magyarországi előfordulásáról KOBLENCZ V. és NEMECZ E. számol be (86).

A sziderit termikus viselkedésével több szerző foglalkozott (79, 96, 144). Megállapították, hogy a sziderit ferrooxiddá bomlása endoterm folyamat, amelynek hőmérséklete 500 és 600 C° között ingadozik. Az ingadozás oka részint a kristályszerkezet méreteiben mutatkozó különbségekben, részint a rács Fe^{2+} ionjainak Mn^{2+} és Mg^{2+} ionokkal való részleges helyettesítésében keresendő. Tiszta, közepes szemnagyságú sziderit esetében a csúcs hőmérséklet legvalószínűbb értéke kb. 550 C°. Az endoterm csúcsot a legtöbb szideritmintánál közvetlenül egy nagy exoterm csúcs követi, amely a keletkezett FeO -nak Fe_2O_3 -má oxidálódását kíséri. A legtöbb esetben a szideritminták DTA-görbájén a nagy exoterm csúcs után még egy kisebb exoterm csúcs is jelentkezik. Ezt KULP, KENT és KERR (96) úgy értelmezi, hogy az első nagy exoterm csúcsnál részben a hematit

mellett maghemit is keletkezik. A második exoterm csúcsnál a maghemit (γ -ferrioxid) hematittá (α -ferrioxid) változik (56. ábra).

Gyakran tapasztalható, hogy a szideritek DTA-görbéjén az endoterm



56. ábra. Karbonátok DTA-görbéi

- 1 Sziderit (Waldstein, Karintia) (KULP, KENT és KERR, 96)
- 2 Sziderit (Rudabánya) (MÁFI, 1955)
- 3 Ankerit (Eisenertz, Stájerország) (KULP, KENT és KERR, 96)
- 4 Rodokroazit (Colorado) (KULP, WRIGHT és HOLMES, 102)
- 5 Rodokroazit (Úrkút) (MÁFI, 1954)
- 6 50 % rodokroazit és 50 % sziderit keveréke (FÖLDVÁRINÉ, KOBLENCZ, 46)

csúcs lemenő szárán lépcsőzetes hajlat alakul ki. Ezt a jelenséget mi is gyakran észleltük rudabányai szideritminták vizsgálatánál. KAURKOVSKIJ, V. I. (79) azt találta, hogy azok a szideritminták, amelyeknél ez a lépcsőzetes hajlat jelentkezik, heterogén szemcseméretűek. Szövetükben a finomszemcsés és durvaszemcsés szerkezetet optikailag is meg lehetett különböztetni. A kétféle szemcseméret bomlási különbsége közötti eltérés okozza a lépcsőt.

Az ankerit lényegében olyan dolomit, amelyben a Mg-nak egy részét Fe^{2+} helyettesíti. Az ankerit DTA-görbéjén három endoterm csúcs látható. A csúcsokat az egyes szerzők eltérően értelmezik. KULP, KENT és KERR (96) szerint a $650\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti első csúcsnál, amelynek hőmérséklete függ a szemcsemérettől és a Fe^{2+} helyettesítés mértékétől, a Mg-hoz kötött CO_2 távozását jelzi. A második csúcs, amely $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül alakul ki annál nagyobb, minél nagyobb a karbonátos minta Fe^{2+} tartalma, tehát az említett szerzők szerint nem hozható összefüggésbe a MgCO_3 bomlásával, mint ahogy azt BECK (10) gondolta. A harmadik endoterm csúcs, éppen úgy, mint a dolomitnál, a CaCO_3 bomlását kíséri. Nagy vastartalmú mintáknál a Fe^{2+} oxidálódását az első endoterm csúcs után exoterm csúcs jelzi. Feltételezhető, hogy a második endoterm csúcs $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ összetételű vegyület képződését jelzi.

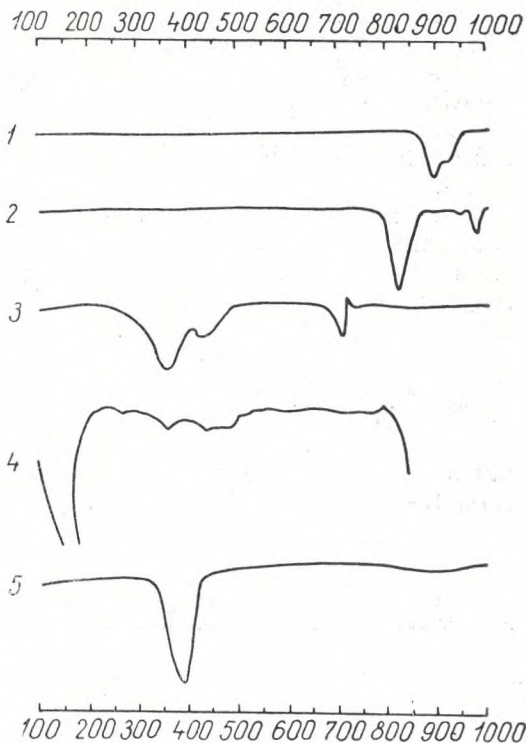
A mangánkarbonátok termikus viselkedésével KULP, WRIGHT és HOLMES (102) tanulmánya foglalkozik részletesen. A tiszta rodokroazit DTA-görbéjén éles endoterm csúcs mutatkozik $580\text{--}610\text{ }^{\circ}\text{C}$ táján, amely

a karbonát bomlását és a CO_2 elvesztését jelzi. Ha nem dolgozunk a levegő kizárásával, az endoterm csúcsot azonnal egy éles exoterm csúcs követi (720–750 C°-on), amely a kétértékű mangán oxidációjának eredménye. Ha a rodokrozitban a mangán egy részét kalcium vagy magnézium helyettesíti, ezek megnövelik a karbonátrácsban a kötési erőt és a bomlást jelző endoterm csúcs hőmérsékletét a beépült Ca-, ill. Mg-ionok mennyiségének arányában emelik. Ha viszont a rodokrozitban a mangánionok egy részét Fe^{3+} -ionok helyettesítik, ez utóbbiak a kötési erőt csökkentik és a csúcs hőmérsékletét kevéssel csökkentik. Összegezve tehát azt mondhatjuk, hogy ionhelyettesítések esetén a többféle kationt tartalmazó mangánkarbonát bomlását a termikus görbén egyetlen csúcs jelzi, amelynek hőmérséklete függ a helyettesítő ionok minőségétől és mennyiségétől.

Több különböző karbonát-ásvány keverékénél (pl. kalcit és rodokrozit elegye stb.) viszont a DTA-görbe külön-külön csúccsal jelzi az egyes ásványok bomlását a rájuk jellemző hőmérsékleten. DTA-vizsgálattal tehát módunk van eldönteni, hogy pl. manganokalcit van-e jelen vagy kalcit és rodokrozit elegye.

Az úrkuti és az eplényi karbonátos mangánércnek vizsgálatával kapcsolatosan sok tapasztalatot gyűjtöttünk a mangánkarbonátos ásványok termikus viselkedéséről (47). Módszertani nehézséget főképpen a sziderit és rodokrozit egymás melletti kimutatásában találtunk. A két karbonát bomlását jelentő csúcs között ugyanis mindössze 30–50 C° különbség van, ami azt eredményezi, hogy sok esetben a két csúcs nem jelentkezik külön-külön, hanem csak egy kiszélesedett endoterm csúcsként. Ilyen bizonytalanságot sok esetben sikerült az általános részben már tárgyalt „kiegyenlítési” módszerünkkel megszüntetni (l. a 18. oldalon).

A rodokrozit csúcsának kialakulását piroluzit jelenléte is zavarhatja. A piroluzit első endoterm csúcsa ugyanis abba a hőmérséklettartományba esik, amelyikben a rodokrozit exoterm csúcsa van, és a két ellentett hőhatás mindkét csúcs kifejlődését gátolhatja.



57. ábra. Karbonátok DTA-görbéi

- 1 Stroncianit (Hamm, Wesztfália) (GRUVER, 67)
- 2 Witherit (Northumberland, Anglia) (GRUVER, 67)
- 3 Cerusszit (New Mexico) (GRUVER, 67)
- 4 Szóda, szintetikus (GRUVER, 67)
- 5 Azurit (Utah) (KAUFFMAN és DILLING, 78)

Megemlíthetjük még KONTA, J. (88) azon megállapítását, hogy a rodokrozit csúcsa pirit és melnikovit jelenlétében erősen csökken.

Az 57. ábrán néhány más karbonát DTA-görbéjét tüntetjük fel, főleg GRUVER, R. M. (67) szerint.

A stroncianit (SrCO_3) 1250°C -ig nem bomlik el, 930°C -nál mégis van egy endoterm csúcsa, amely a rombos módosulatból a trigonálisba való átalakulást jelzi.

A witherit (BaCO_3) bomlása még magasabb hőmérsékleten, 1340°C -on következik be, de módosulatváltozás következtében 820°C -nál (itt az α -módosulat β -módosulattá alakul) és 975°C -nál (a β -módosulat γ -módosulattá alakul) két endoterm csúcs jelentkezik.

A cerusszit (PbCO_3) bomlásából 360 és 420°C -nál keletkezik endoterm csúcs. 725°C -nál látható harmadik endoterm csúcsnál az ólomoxid megolvad.

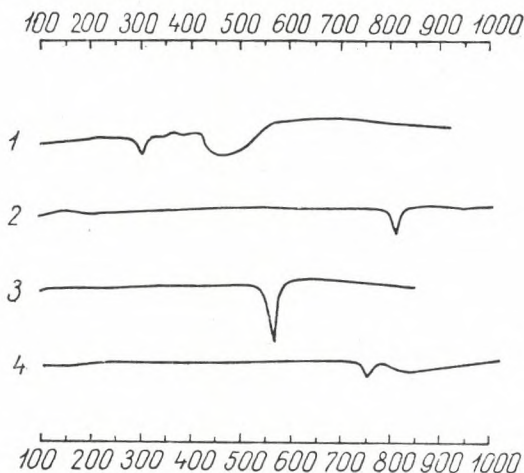
A szóda (nátrit, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) DTA-görbéjén 140°C -nál erős endoterm csúcs látható, itt távozik el a kristályvíz. 355°C -nál és 480°C -nál jelentkező kis endoterm csúcsok átváltozási folyamatokat jeleznek. A szóda megolvadása 820°C -nál jelentkezik a görbén. Bomlása csak 1400°C fölött következik be.

Az azurit [$\text{Cu}_3(\text{OH} \cdot \text{CO}_3)_2$] termikus görbéjén KAUFFMAN és DILLING szerint 1000°C -ig csak egyetlen nagy endoterm csúcs mutatkozik 390°C körül (78).

WIEDEN, P. (172) karbonátásványok mennyiségi DTA-meghatározásával is foglalkozott. Magnezit-, dolomit- és kalcit-meghatározásokat végzett, 2–4% pontosságot ért el.

9. Nitrátok

A nitrátok közül a természetben előforduló két legfontosabb ásvány a nátronsalétrom (NaNO_3) és a kálisalétrom (KNO_3). Meghatározásukra



58. ábra. Néhány természetes nitrát és halogenid DTA-görbéje

1 Nátriumnitrát (BARSHAD, 6)

2 Kősó (BARSHAD, 6)

3 Kriolit (Grönland) (KAUFFMAN és DILLING, 78)

4 Fluorit (Tennessee) (KAUFFMAN és DILLING, 78)

a DTA-eljárást alkalmazni nem szokásos, mert felismerésük egyéb módszerekkel is igen könnyű. DTA-görbéiken átváltozási pontjuknak és olvadáspontjuknak megfelelő endoterm csúcsok jelentkeznek. Így a NaNO_3 -nál 310°C -nál jelentkezik a megolvadástól eredő endoterm csúcs, a KNO_3 -nál 128°C -nál módosulátváltozást tapasztalunk, 340°C körül pedig olvadástól endoterm csúcs képződik (58. ábra).

10. Halogenidek

A halogenidek DTA-vizsgálatára szintén igen kevés irodalmi adat van, mert a természetes halogenidek kimutatására ez nem szokásos módszer. A termikus görbéken átváltozási pontok és olvadáspontok jelentkeznek. A kőso esetében pl. a DTA-görbén egyetlen endoterm csúcs jelentkezik 804°C -nál, a NaCl megolvadása következtében. Hasonló az eset a szilvinnél is, csak a megolvadást jelző csúcs mintegy 30°C -kal alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik (58. ábra).

A kriolit $[\text{Na}_3(\text{AlF}_6)]$ DTA görbét KAUFFMAN és DILLING (78) mutatják be. 570°C -nál endoterm csúcs látható a görbén, amely megfordítható, a kriolit módosulátváltozásával függ össze. A görbét 800°C előtt, a kriolit olvadáspontja előtt megszakították.

A fluorit termikus görbén, ugyancsak KAUFFMAN és DILLING szerint, kis éles endoterm csúcs látható 760°C -nál, és egy széles, gyenge endoterm csúcs 840°C -nál. A csúcsokat nem értelmezték.

11. A természetben előforduló szerves ásványi anyagok

Sokszor előfordul, hogy agyagok vagy más kőzetek termikus vizsgálatánál a DTA-görbén 200°C fölött kezdődő exoterm csúcs alakul ki, amely nem rajzolódik ki olyan élesen, mint a pirit rendszerint kettős csúcsa, hanem szélesebben elhúzódó, változatos alakú és hőmérsékletű csúcs. A termikus görbék ilyen viszonylag alacsony hőmérsékleten jelentkező exoterm csúcsai rendszerint humusz-szennyezéstől származnak.

Magasabb hőmérsékleten jelentkező exoterm csúcsok (500 – 600°C között) már az anyag széntartalmára utalnak. Grafittartalom esetén az elégésből származó exoterm csúcs még magasabb hőmérsékleten, 700 – 800°C között szokott jelentkezni.

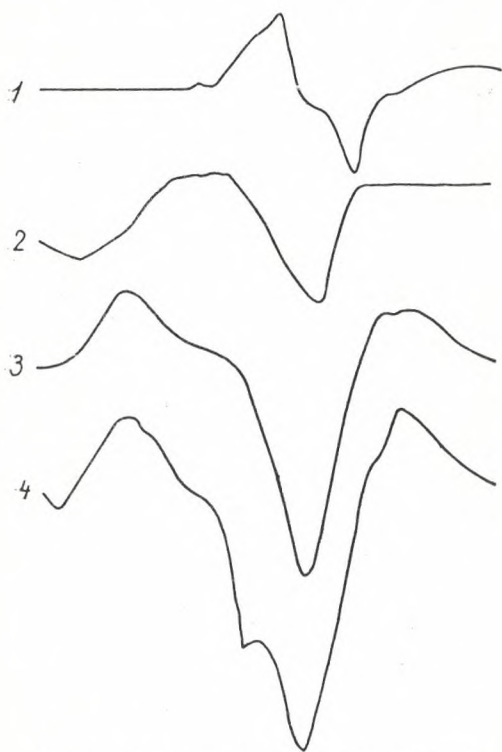
A felsoroltak csak olyan esetekre vonatkoznak, amikor a szerves anyag a vizsgált minta járulékos alkatrésze. Részletesen vizsgálták azonban az egyes kőszénfélésegek termikus viselkedését is.

A kőszének DTA-vizsgálatának módszere nem tér el az eddigiektől, legfeljebb annyiban, hogy itt a közömbös atmoszférában vagy a vákuumban vizsgálat szükséges.

GLASS, H. D. (53) a kőszének szénülési foka és DTA-görbéje között keresett és talált összefüggést. Felvételei nem készültek közömbös atmoszférában vagy vákuumban, azonban azért, hogy a mintatartó fölé egy lazán záródó fedőt helyezett, elérte, hogy attól kezdve, hogy a szénből illó alkatrészek távoznak, ezek nem engedik a levegőt behatolni, és így az illó alkatrészek távozásától kezdve a szén csak a belőle távozó gáztermékekkel érintkezik. A megvizsgált kőszénminták DTA-görbéin a következő tartományokban talált csúcsokat: 1. Endoterm csúcs 120 – 150°C között vízleadás következményeként. 2. Exoterm csúcs,

amely általában a vízleadási csúcsot követően szokott fellépni és a gáztermékek leadásának megkezdéséig tart (240 C° és 610 C°). 3. Az illó alkatrészek eltávozásától származó endoterm csúcs vagy csúcsok 435–735 C° közötti hőmérséklettartományban. E csúcsok száma, nagysága és

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000



100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

59. ábra. Kőszének DTA-görbéi GLASS szerint (54)

- 1 Metaantracit (1,8 % illó alkatrész)
- 2 Antracit (2,3 % illó alkatrész)
- 3 Félantracit (8,0 % illó alkatrész)
- 4 Feketekőszén (15,9 % illó alkatrész)

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000



100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000

60. ábra. Kőszének DTA-görbéi GLASS szerint (54)

- 1 Feketekőszén (24,0 % illó alkatrész)
- 2 Feketekőszén (30,5 % illó alkatrész)
- 3 Lignit
- 4 Tőzeg

hőmérséklete jellemző az egyes kőszénfajtákra. 4. 400 C° körül éles exoterm csúcs, amely a sok illóanyagot tartalmazó kőszéneknél lép fel, ennek a csúcsnak eredete nem ismeretes. 5. Exoterm csúcs, amely az illó alkatrészek távozását követi és a kőszénben bekövetkező szerkezeti változások eredménye, ez végső fokon 800 C°-on grafitosodásig halad. 6. Endoterm csúcs 800–1000 C° között, amelyet valószínűleg hidrogén képződése okoz.

Az 59. és 60. ábrán bemutatjuk GLASS görbéit néhány kőszéntípusról. A vizsgálatok eredményeként megállapította, hogy a DTA-görbe alapján

minősíthető a kőszén, mert a szénülési fok és a termikus görbe említett csúcseinak helyzete, ill. nagysága között szabályszerűség állapítható meg. GLASS eredményeit táblázatba foglalta össze, amelynek első rovatában a szénülési fokot tüntette fel, a többi rovatba pedig az egyes csúcstípusokat.

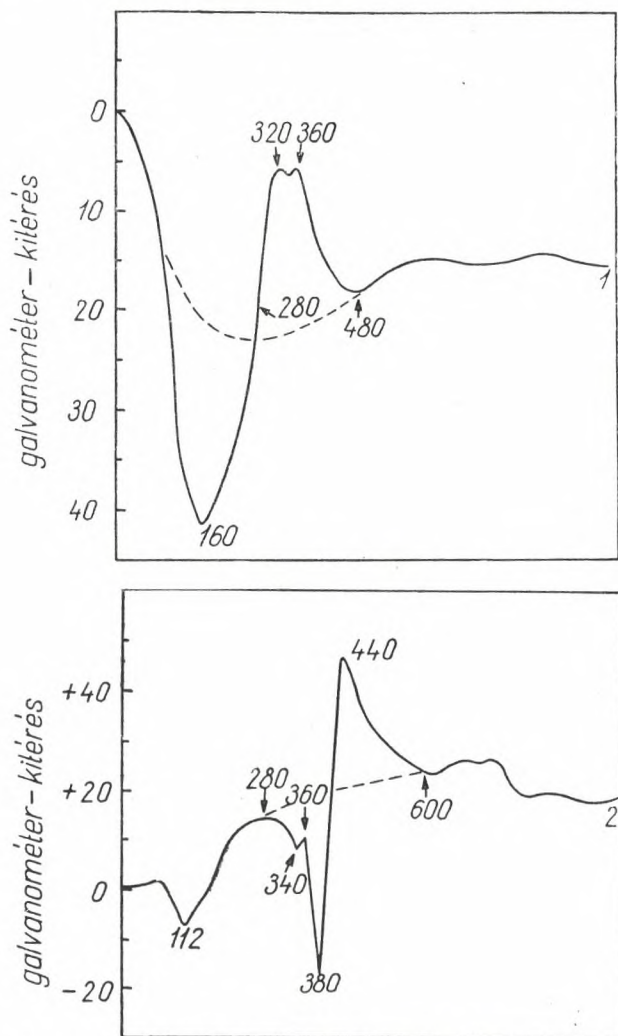
WHITEHEAD, W. L. és KING, L. H. (175) vákuumban végezte szén-vizsgálatait. Tíz, sok illótartalmú kőszenekből nyert vitritmintát vizsgált meg és azt találta, hogy a DTA-görbéken 400–530 C° körül nyert exoterm csúcs hőmérséklete és a vitritminták kötött széntartalma között összefüggés mutatkozik. Végleges következtetések levonása előtt még további, nagyobb számú vizsgálatot tart kívánatosnak.

Kőszénfajta	Vizleadás	Alsó exoterm csúcs	Felső exoterm csúcs	Illó alkatrészek távozása (endoterm)	
Metaantracit	nincs	575–610			725–735
Antracit	125–140	420–470			660–680
Szemiantracit....	130–140	250–350			630–670
Kis illótartalmú feketekőszén ..	130–150	230–280		490–510	610–635
Közepes illótartalmú feketekőszén	125–140	225–265	(455–465)	480–510	615–635
Nagy illótartalmú feketekőszén ..	130–135	240–250	425–435	510–520	610–625
Szubbitumenes ..	150	260		440	570
Lignit	150	250		445	?
Tőzeg	140	320		435	

GLASS, H. D. legújabb munkájában (54) a kőszeneket kokszolhatóságuk szempontjából vizsgálta. Megállapította, hogy a kokszolható kőszenek esetében három endoterm csúcs jelentkezhet: 400 C°-nál, 500 C°-nál és 620 C°-nál. Megállapította, hogy e három csúcs közül melyik jelentkezik a kőszén DTA-görbéjén, továbbá, hogy e három csúcs egymáshoz viszonyított nagysága összefüggésben van a kőszén kokszolhatóságával. A DTA-görbék alapján nyert osztályozást a német kokszolhatósági osztályozással párhuzamba tudta állítani. Eredményeit a következő táblázat foglalja össze:

Német osztályozás	A DTA-csúcsok hőfoka és viszonylagos nagysága	A kokszolhatóság jellemzése
Lángkőszén > 40 % illó alkatrész	500 > 400 és 500 = 400	Általában nem kokszolható jól
Gázlángkőszén, kb. 40–35 % illó alkatrész	620 > 500 > 400	Csak alkalmas kőszénnel keverve kokszolható
Gázkőszén 35–28 % illó alkatrész	400 > 500 > 620 620 < 500	Általában csak keverékben kokszolható
Zsírőkőszén 28–22 % illó alkatrész	620 < 500	Jól kokszolható
Kovácskőszén 19–16 % illó alkatrész	620 > 500	Általában csak alkalmas kőszénnel keverve kokszolható

SMOTHERS, W. J. és CHIANG, Y. (158) a lignit termikus vizsgálatáról számol be. A lignit DTA-görbéjén több endoterm és exoterm csúcsot észlelnek. Annak eldöntésére, hogy az egyes csúcsok milyen folyamattól erednek, a kísérleteket levegőben, oxigénben és nitrogénben is elvégezték,



61. ábra. Tőzeg és fenyőfa DTA-görbéje PAULIK és WELTNER szerint (138)

1 Feketebánsányi tőzeg
2 Lucfenyő

azonkívül különböző hőfokokon előizzított lignitmintákat vettek vizsgálat alá. A csúcsok alakja és nagysága a különböző lignitfajtáknál eltérő volt. A lignit DTA-görbéjének kezdetén, 110 C° körül endoterm csúcsot észleltek, ez a nedvesség eltávozásától származik. Az első exoterm csúcs 300 C°

körül jelentkezett, itt CO_2 - és CO -gáz képződése közben a lignithen oxidációs bomlási folyamatok játszódnak le. A folyamatnak kevés az oxigén-igénye és csak az oxigén teljes kizárása esetén marad el. A második exoterm csúcs 600°C -nál szokott fellépni, ez a szerves anyag elégésétől származik CO_2 -gáz, fejlődése közben. Nitrogénben vagy vákuumban végzett kísérleteknél ez a csúcs nem jelentkezett. Ezután a lignit görbájén magas hőmérsékletű endoterm csúcs következik, amely különösen akkor jelentkezik kifejezetten, ha a vizsgálat nitrogéngázban történik. Ezt az endoterm folyamatot jelentékeny gázfejlődés kíséri. $800\text{--}900^\circ\text{C}$ -nál újabb égési folyamatok következtében ismét exoterm csúcs következik. Szerző összehasonlítással a humuszsav és lignin DTA-görbáját is közli.

Hazai vonatkozású vizsgálatok is készülnek legújabbban ebből a tárgykörből. PAULIK és munkatársa (138) kezdtek hozzá szén termikus vizsgálatához. DTG-görbéik mellett DTA-görbéket is készítettek. Első közleményükben tőzegek és tőzegalkotórészek vizsgálatáról számolnak be. A 61. ábrán egy tőzeg és összehasonlításul egy lucfenyő mintáról készült DTA-felvételüket mutatjuk be.

Mindezekből az következik, hogy a kőszenek minőségének jellemzésénél és a kőszenek osztályozásánál a DTA vizsgálatok jelentős szerepére van kilátás.

III. A DIFFERENCIÁLIS TERMIKUS ELEMZÉS AZ ELMÉLETI ÉS GYAKORLATI KUTATÁS SZOLGÁLATÁBAN

1. A földtani kutatásban

A DTA szerepe a földtani kutatásban egyre növekszik. Egyrészt a módszer elég gyors ahhoz, hogy a kutatással lépést tartson, másrészt a szükséges berendezés egyszerűsített formában még terepen végzett mérésekhez is alkalmas. Ilyen megoldást már 1946-ban javasolt HENDRICKS, S. B. GOLDICH, S. S. és NELSON, R. A. (72). Kérdés most már az, hogy milyen nyersanyagok kutatásánál, esetleg bányászatánál lehet a DTA-t jól hasznosítani. Elsősorban szóba jöhet itt a bauxitkutatás és a bauxitbányászat, ahol egyes ásványok jelenléte, sőt mennyisége is menetközben ellenőrizhető. A Magyar Állami Földtani Intézetben már több magyar bauxitelőfordulást rendszeresen megvizsgáltunk DTA-val, így a nagyharsányi előfordulásból szelvénytípusú vett 58 mintát, a gánti előfordulást, az iszkaszentgyörgyi és a nézsai előfordulást (43).

Jól hasznosítható a módszer a tűzállóagyag kutatásánál és bányászatánál is. A kaolinit mennyiségi meghatározása is kielégítő pontossággal elvégezhető, így a termelés során a tűzállóagyag minőségváltozása állandóan ellenőrizhető.

A bentonitiparban már kevésbé szerencsés a módszer alkalmazása. A montmorillonit- és illitcsoportbeli agyagásványok mennyiségi meghatározása a már ismertetett okoknál fogva nem ad kielégítő eredményt (l. az 52. oldalon), ezért ezen a területen a DTA inkább csak tájékoztató jellegű, kvalitatív vizsgálatok elvégzésére alkalmas. Ennek ellenére is a bentonitkutatásban a DTA eredményei értékes támpontot adnak a bentonit agyagásványösszetevőiről.

Hasznosítható a DTA a gipszkutatásban is, ahol gipsz és anhidrit megkülönböztetésére alkalmas.

Jó szolgálatot tehet a DTA-vizsgálat a mangánkutatásban és a mangánbányászatnál is. A karbonátos mangánércet pl. nehéz a terepen felismerni, így nem egyszer megtörtént, hogy karbonátos mangánérc a hányóra került. Kimutatása DTA-val helyszínen is lehetséges.

Végül a kőszénkutatásnál, különösképpen a kőszén minősítésénél lehet használni a DTA-vizsgálatot, bár ezen a téren a vizsgálatok még nem tekinthetők lezártak és a módszer gyakorlati alkalmazását még jelentős kutatómunkának kell megelőzni.

A földtan a DTA-t nemcsak a gyakorlati kutatásoknál használhatja, hanem elméleti problémák megoldásánál is. Leggyakrabban az agyag-

ásványok és a bauxitásványok genetikai kérdéseinél alkalmazzák, rendszerint a röntgen- és elektronmikroszkópi vizsgálatokkal párhuzamosan. Nem egyszer végeztünk saját vizsgálataink során is kísérletet arra, hogy egyes rétegek azonosságát vagy különbözőségét DTA-val döntsük el. Alkalmazzák a módszert az új ásványok jellemzésére is, példa erre a huntit vagy az újabban egységes ásványnak meghatározott dillnit.

2. A talajtanban

Mióta az agyagásványok jelentős szerepét a talajok minősítésében felismerték, a röntgenvizsgálat mellett a DTA is belépett a talajvizsgálati módszerek közé. A DTA eredményeivel nemcsak jellemezni tudjuk az egyes talajokat, hanem a talajok genetikai problémáira is fontos támpontot nyerünk. A módszerrel elért eredményekről nagyszámú tudományos közlemény számol be (2, 4, 27, 55, 117).

3. A szilikátiparban

Azonkívül, hogy a gyártás nyersanyagai DTA-val vizsgálhatók, a szilikátiparban még külön szerepe van a módszernek a gyártási folyamatok menetének tisztázásánál és ellenőrzésénél is. BARTA, R. és SATAVA, VI. (8) pl. a DTA jelentőségét a kötőanyagiparban emeli ki. Követhető a módszer segítségével a mészégetésnek folyamata. Ezzel kapcsolatban fenti szerzők megállapították, hogy a régi szakemberek helytelenül jártak el, amikor NaCl-adagolással megkönnyíteni igyekeztek a mészégetést. A DTA-vizsgálatok szerint ugyanis kitűnt, hogy NaCl hozzáadásától nem csökken a kalciumkarbonát disszociációs hője. Továbbiakban a szerzők a mészhidrátok ellenőrzésére is felhasználták a termikus elemzést. Nagy szolgáltatást tehet a módszer a cementkötés ellenőrzésénél, és a különféle adalékanyagok alkalmazásának hatását is meg lehet vele figyelni a cementkötés folyamatára. Ezek a vizsgálatok természetesen csak megfelelő magas hőfokú mérésekre is alkalmas berendezéssel lehetségesek. Alkalmas még a DTA-módszer a cement zsugorodásának és szilárdulásának vizsgálatára is.

A DTA-nak a cementiparban való hasznosítására magyar kezdeményezés is történt (163).

A DTA alkalmazása a kerámiaiparban a legelterjedtebb. A kerámiaipar nyersanyagainak vizsgálatainál döntő szerepe van, de a gyártás egyes szakaszaiban is hasznos lehet. A kerámiai szakfolyóiratok igen nagyszámú tudományos közleményt tartalmaznak a módszer széleskörű alkalmazásáról.

A legújabb hazai irodalomban is több közlemény tanúskodik arról, hogy a kerámiaipar igénybe veszi a DTA-vizsgálatokat. Megemlítendők itt GROFCSIK és VÁGÓ dolgozatai (65), továbbá TAKÁTS T. dolgozata, aki hegyaljai kerámia-nyersanyagainkról készített röntgen- és DTA-vizsgálatokat, és ezek segítségével, továbbá a minták oxidos elemzéseiből számítás útján mennyiségileg megadta az agyagminták ásványos összetételét (165).

A szilikátüvegek termikus vizsgálatáról is találhatunk irodalmi utalást (30, 166).

4. Az iparegészségügyben

Újabbban ebben a tudományszakban is több közlemény jelent meg, amely arról ad hírt, hogy a szilikózis veszélyének elhárítása érdekében végzett vizsgálatok módszerei közé a DTA is belépett (94, 115). Ismeretes ugyanis, hogy DTA-val lehetséges a szabad kvarc meghatározása más szilikátok jelenlétében is. Mivel azonban láttuk, hogy a kvarc átváltozását jelző csúcs viszonylag kicsi, a mennyiségi meghatározások pontosabbá tételére a szokásosnál nagyobb érzékenységgű készüléket kell választani. KÖHLER, A. és WIEDEN, P. (94) a kőzetek szabad kvarctartalmának meghatározására készülékük érzékenységet annyira tudtak fokozni, hogy még 1% kvarcnál kisebb mennyiséget is egyértelműen tudtak mennyiségileg határozni és 0,1%-ban jelenlevő kvarcot még ki tudtak mutatni.

5. A DTA alkalmazása termokémiai feladatok megoldására

A DTA-görbéből — mint láttuk — a csúcsokra vonatkozóan két adatot nyerünk, egyik a csúcsok hőmérséklete, másik a csúcskitérés nagysága, ill. helyesebben a csúcs által határolt terület nagysága. Az első adat hasznát főleg az ásványos anyag felismerésénél, minőségi meghatározásánál látjuk, az utóbbi adat, mint tudjuk, a jelenlevő ásvány mennyiségének meghatározására is alkalmas. Mindkét adat azonban egyéb tudományos következtetésekhez is vezethet. A csúcsok hőmérsékletéből ugyanis azonos típusú vegyületek esetén viszonylagos állandóságukra tudunk következtetni (pl. a CaCO_3 állandóbb, mint a MgCO_3 , az utóbbi kb. 200 C°-kal hamarabb bomlik). Sokkal jelentősebb azonban az a következtetés, amit a csúcsok területének mérése nyújthat. Ez az érték ugyanis, azonos anyagmennyiség esetén, lehetőséget ad az átváltozás, bomlás, stb. folyamatoknál elnyelt vagy termelt hőmennyiség meghatározására.

Mint említettük, már az 1920-as években KURNAKOV és munkatársai következtettek a rácsenergia nagyságára DTA-görbékéből.

WITTELS 1951-ben javasolja a DTA-nak mikrokaloriméterként való alkalmazását oly módon, hogy a csúcsterület nagyságát ismert bomláshőjű anyagokkal kalibrálja (177). Megállapítja, hogy az egy kalóriára eső csúcsterület emelkedő hőmérséklettel csökken, továbbá arra is rámutat, hogy gyorsabb felfűtés esetén a csúcsterületek nagyobbakká válnak. Ez az a jelenség, amelyet „gyors” készülékünk ismertetésénél mi is megemlítettünk.

BARSHAD (6) 200 C° alatt ismert olvadáshőjű szerves anyagokkal, 200 C° fölött pedig ismert olvadáshőjű vagy bomláshőjű szervetlen vegyületekkel kalibrálta a DTA görbéit, és a nyert kalibrálási értékek segítségével különböző OH-gyököt tartalmazó ásványok bomláshőire jól egyező eredményeket nyert.

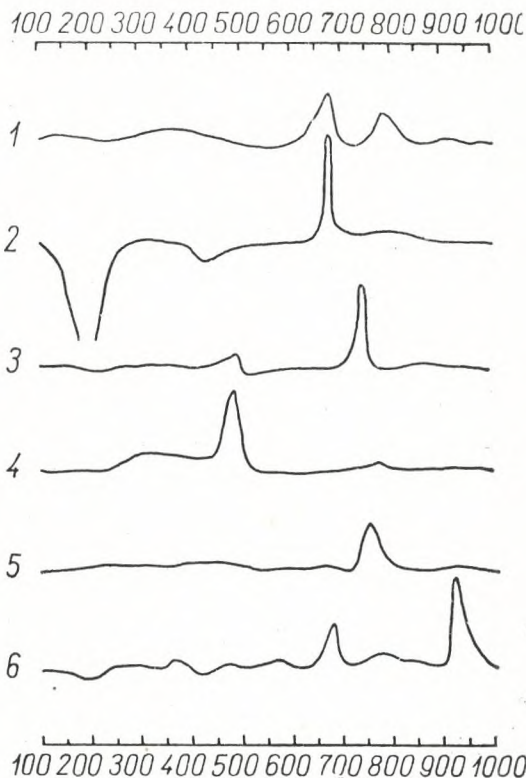
SABATIER 1954-ben megjelent dolgozatában (149) még behatóbban tárgyalja a kérdést. Elvileg igyekszik tisztázni a módszer használhatóságát, majd egy összehasonlító görbét állít fel, amely összefüggést ad a csúcsterület egységére eső hőmennyiség és a csúcs hőmérséklet között. A módszert néhány OH-tartalmú ásványon bemutatja.

A különböző szerzők eredményeinek egybevetése nem eredményez kielégítő egyezést. A módszer ezért még nem tekinthető teljesen kiforrottnak és további finomításra szorul.

Az említett ellentmondások tisztázására szerző és munkatársa* kaloriméteres eljárást javasolt az ásványok bomláshőjének meghatározására. A vizsgálandó ásvány porát elektromos úton pontosan ismert energiamennyiséggel felmelegítették. A minta lehülésekor a felvett hőt a környezetének átadja, ha azonban a mintában közben hőelnyelő folyamat következett be, akkor a mintával közölt hőmennyiség és lehüléskor a környezetbe visszakerülő hőmennyiség nem azonos. Az utóbbi annnyival kevesebb, amennyit az ásvány a bomlásakor elnyelt. Az így nyert bomláshőértékeket átszámították a DTA folyamán mérhető hőmennyiség-értékekre.

A DTA-görbe alapján meghatározható képződéshő-értékeket KULP és munkatársainak (101) javaslata szerint földtani kormeghatározásra is lehet használni. A meghatározásra a metamikt ásványok alkalmasak, amelyek felmelegítéskor újra kristályosodnak. Az újra kristályosodás a bemutatott példák esetében (metamikt cirkon, metamikt szamarszkit stb.) 600–800 C°-nál egy-, vagy kétlépcsős exoterm csúcsot eredményez. A csúcs nagysága annál nagyobb, minél zavartabb a metamikt ásvány szerkezete, vagyis minél több radioaktív sugárzás érte. Adott radioaktív sugárzás esetén tehát nyilvánvalóan annál nagyobb lesz az újrakristályosodást jelző exoterm csúcs, minél hosszabb ideig volt az ásvány a radioaktív sugárzásnak kitéve. Ha tehát az említett exoterm csúcsok nagyságán kívül a minta radioaktív sugárzásának erősségét is meghatározzuk, e két adatból az ásvány kora kiszámítható.

A 62. ábrán néhány radioaktív ásvány DTA-görbéjét mutatjuk be.



62. ábra. Radioaktív ásványok DTA-görbéi

- 1 Davidit (Mozambique) (KERR és HOLLAND, 80)
- 2 Betafit (Madagaszkár) (KERR és HOLLAND, 80)
- 3 Euxenit (Brazília) (KERR és HOLLAND, 80)
- 4 Priorit (Afrika) (KERR és HOLLAND, 80)
- 5 Samarszkit (India) (MÁFI, 1957)
- 6 Fergusonit (Ontario) (KERR és HOLLAND, 80)

* FÖLDVÁRI-VOGL, M. — KLIBURSZKY, B.: Essai sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux. — Acta Geol. 1958. V. 2. 187–195.

A kristályszerkezet helyreállításából származó exoterm csúcsok mind-egyiken jól felismerhetők.

A differenciális termikus elemzésnek ez utóbbi alkalmazásai inkább iránymutatásnak tekintendők, mint kiforrott módszernek, de éppen ebben az irányban várhatók még a módszer fejlődésében nagy és jelentős eredmények.

IRODALOM

1. AGAFANOFF, V.: Étude minéralogique du sol. Trans. IIIrd Int. Congr. — Soil Sci. **3**. 74—78. 1935.
2. ALEXANDER, L. T.—HENDRICKS, S. B.—NELSON, R. A.: Minerals present in soil colloids. — Soil Sci. **48**. 257—268. 1939.
3. AHRENS, P. L.: A study of the differential thermal analysis of clays and clay minerals. — Dissertation, 1951. Landbouwhogeschool Wageningen.
4. BARSHAD, I.: A pedology study of California Prairie soils. — Soil Sci. **61**. 423—442. 1936.
5. BARSHAD, I.: Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reactions, X-ray, differential curves; and water content. — Am. Min. **33**. 655—678. 1948.
6. BARSHAD, I.: Temperature and heat of reaction calibration of the differential thermal analysis apparatus. — Am. Min. **37**. 667—694. 1952.
7. BARSHAD, I.: The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica. Type of crystal lattice. — Am. Min. **35**. 225—238. 1950.
8. BARTA, R.—SATAVA, VI.: A differenciál termikus analízis a kötőanyagiparban. (Cseh nyelven) — Stavivo, **1**. 1953.
9. BECK, C. W.: An amplifier for differential thermal analysis. — Am. Min. **35**. 508—524. 1950.
10. BECK, C. W.: Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. — Am. Min. **35**. 985—1013. 1950.
11. BELJANKIN, D. SZ.—FEDOT'EV, K. M.: Krivaja nagrevanija kaolina v szovremennom ee oszvescsenii. — Dokl. Akad. Nauk. USSR. **66**. 357—360, 1949.
12. BERG, L. G.: Influence of salt admixtures upon dissociation of dolomite. — Dokl. Akad. Nauk. USSR. **38**. 24—27. 1943.
13. BERG, L. G.: Area measurements in thermograms for quantitative estimations and the determination of heats of reaction. — Dokl. Akad. Nauk. USSR. **49**. 648—651. 1945.
14. BERG, L. G.—RASZSZONSKAJA, I. SZ.: Szkorosztnoj termiceszkij analiz. — Dokl. Akad. Nauk. USSR. **73**. 113—115. 1950.
15. BERKELHAMER, L. H.—SPEIL, S.: Differential thermal analysis I—II. — Mine and Quarry Eng. **10**. 221—225, 273—279. 1945.
16. BRADLEY, W. F.—BURST, J. F.—GRAF, D. L.: Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. — Am. Min. **38**. 207—217. 1953.
17. BRADLEY, W. F.—GRIM, R. E.: High temperature thermal effects of clay and related materials. — Am. Min. **36**. 182—201. 1951.
18. BRINDLEY, G. W.: The structure of clay minerals. — Trans. Int. Congr. Soil. Sci. Amsterdam. **1**. 1—5. 1950.

19. BUZÁGH, A.—SZEPESI, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. — *Acta Chimica Acad. Sci. Hung.* **5**. 287–298. 1955.
20. CAILLÈRE, S.: Étude de la dissociation thermique des minéraux des serpentines. — *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **196**. 628–630. 1933.
21. CAILLÈRE, S.: Contribution à l'étude des minéraux des serpentines. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **59**. 163–326, 353–374. 1936.
22. CAILLÈRE, S.—HÉNIN, S.: Sur la transformation expérimentale d'une antigorite β en antigorite α . — *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **221**. 566–568. 1945.
23. CAILLÈRE, S.—HÉNIN, S.: Transformation of minerals of the montmorillonite family into 10 Å micas. — *Mineral. Mag.* **23**. 606–611. 1949.
24. COLLINI, B.: The mineralogical composition of our (Swedish) quaternary clays. — *Geol. Fören. Förh.* **72**. 192–206. 1950.
25. CUTHBERT, F. L.—ROWLAND, R. A.: Differential thermal analysis of some carbonate minerals. — *Am. Min.* **32**. 11–116. 1947.
26. CVETKOV, A. I.—VALJASIHINA, E. P.: Materiali po termiceszskomu iszzledovaniju mineralov. — *Tr. Inszt. Geol. Nauk.* **157**. 1955.
27. DEAN, L. A.: Differential thermal analysis of Hawaiian soils. — *Soil. Sci.* **63**. 95–105. 1947.
28. DE BOER, J. H.—FORTUIN, J. M. H.—STEGGERDA, J. J.: The dehydration of alumina hydrates I—II. — *Proceedings, Ser. B.* **37**. No. 2., No. 4. 1954.
29. DOSOGNE, C.: Contribution à l'étude des argiles belges. — *Bull. Soc. Belge. Géol.* **54**. 18–23, 31–38, 70–77. 1945.
30. ECKERT, H.—WESTERMANN, J.: Über den endothermen Effekt in Erweichungsbereich von Silikatgläsern. — *Glastechn. Ber.* **10**. 30–37. 1932.
31. EFREMOV, N. E.: The problem of classification of serpentine minerals by the method of thermal analysis. — *Compt. Rend. Acad. Sci. USSR.* **28**. 442–445. 1940.
32. ERDEY L.—PAULIK F.: Csapadékok termikus vizsgálata. I. rész. Fémoalát csapadékok. — *M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **5**. 461–477. 1955.
33. ERDEY L.—PAULIK, F.: Csapadékok termikus vizsgálata. II. Alumínium-hidroxid csapadékok. — *M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **5**. 477–488. 1955.
34. ERDEY L.—PAULIK F.—PAULIK J.: Differenciál-termogravimetria. — *M. Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **7**. 55–90. 1955.
35. ERDÉLYI, J.: — KOBLENCZ, V.—TOLNAY, V.: Über Hydroparagonit, ein neues Glimmermineral, sowie über seine Beziehungen zum Hydromuskovit, Natronillit und Brammalit. — *Acta Geologica. Acad. Sci. Hung.* **V**. 2. 169–186. 1958.
36. FAUST, G. T.: Differentiation of magnesite from dolomite in concentrates and tailings. — *Econ. Geol.* **39**. 142–151. 1944.
37. FAUST, G. T.: Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies. — *Am. Min.* **33**. 337–345. 1948.
38. FAUST, G. T.: Thermal analysis studies on carbonates: I. Aragonite and calcite. — *Am. Min.* **35**. 207–224. 1950.
39. FAUST, G. T.: Huntite, $Mg_2CA(CO_3)_4$, a new mineral. — *Am. Min.* **38**. 4–24. 1953.
40. FOX, M.—WYART, J.: Remarques sur la transformation polymorphique de l'anhydrite tungstique vers 900 C°. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **76**. 102–109. 1953.
41. FÖLDVÁRI-VOGL, M.: Untersuchung der mineralischen Zusammensetzung ungarischer Bauxitsorten mit der Differentialthermoanalyse. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **I**. 49–64. 1952.

42. FÖLDVÁRI-VOGL, M.: Termicszeszkij analiz obrazcov glin i leszsa Vengerszkoj Nizmennosztii. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **II.** 51—62. 1952.
43. FÖLDVÁRINÉ VOGL M.: Nézσαι és iszkaszentgyörgyi bauxitszelvények termikus vizsgálata. — Földt. Közl. **83.** 145—148. 1953.
44. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Neue grundsätzliche Gesichtspunkte zur Theorie und Praxis der Differentialthermoanalyse. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **II.** 215—230. 1954.
45. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Gerät zur thermischen Differential-Schnellanalyse. — Geologie, **6.** 542—548. 1957.
46. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KOBLENCZ, V.: Facteurs de la décomposition thermique des dolomies. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **III.** 1—3, 15—26. 1955.
47. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KOBLENCZ, V.: Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganèse. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV.** 85—94. 1956.
48. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KOBLENCZ, V.: Differential thermal analysis of artificial manganese compounds. — Acta Min. Petr. Univ. Szegediensis. **IX.** 7—14. 1956.
49. FREDERICKSON, A. F.: Differential thermal curve of siderite. — Am. Min. **33.** 372—374. 1948.
50. GEDEON, T.: Aluminit (Websterit) of Gánt, Hungary. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **III.** 27—44. 1955.
51. GEDEON, T.: Bayerit in Hungarian bauxite. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV.** 95—106. 1956.
52. GIBSON, R. E.: The influence of pressure on the high-low inversion of quartz. — Journ. Physical Chem. **32.** 1197—1205. 1928.
53. GLASS, H. D.: Investigation of rank in coal by differential thermal analysis. — Econ. Geol. **49.** 294. 1954.
54. GLASS, H. D.: Differential thermal analysis of coking coals. — Fuel **34.** 253—268. 1955.
55. GORBUNOV, N. JA.—SURÜGINA, JA. A.: Krivie nagrevanija mineralov, vsztrecsajuscsihszja v pocsvah i porodah.—Pocsvovedenie. USSR. **4.** 252—259. 1948.
56. GRAF, D. L.: Preliminary report on the variations in differential thermal curves of low-iron dolomites. — Am. Min. **37.** 1—27. 1952.
57. GRASSELLY, GY.—KLIVÉNYI, E.: Concerning the thermal properties of the manganese oxides of higher valencies. — Acta Min. Petr. Univ. Szegediensis. **IX.** 15—32. 1956.
58. GRIM, R. E.: Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals. — Am. Min. **32.** 493—501. 1947.
59. GRIM, R. E.: Clay Mineralogy. — Mc. Graw-Hill Publishing Company Ltd. London, 1953.
60. GRIM, R. E.—BRADLEY, W. F.: Rehydration and dehydration of the clay minerals. — Am. Min. **33.** 50—59. 1948.
61. GRIM, R. E.—BRAY, R. H.—BRADLEY, W. F.: The mica in argillaceous sediments. — Am. Min. **22.** 813—829. 1937.
62. GRIM, R. E.—ROWLAND, R. A.: Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. — Am. Min. **27.** 223, 746—761, 801—818. 1942.
63. GRIMSHAW, R. W.—HEATON, E.—ROBERTS, A. L.: The constitution of refractory clays. Thermal analysis methods.—Trans. Brit. Ceram. Soc. **44.** 76—92. 1945.

64. GROFCSIK J.: Agyagok vizsgálatának korszerű módszerei. — M. Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **2.** 215–234. 1952.
65. GROFCSIK J. — VÁGÓ E.: Agyagok vizsgálatának korszerű módszerei. — Építőanyag. **4.** 3–10. 1952.
66. GRUVER, R. M.: Precision method of thermal analysis. — Journ. Am. Ceram. Soc. **31.** 323–328. 1948.
67. GRUVER, R. M.: Differential thermal analysis studies of ceramic materials. — Journ. A. Ceram. Soc. **33.** 96–101, 171–174. 1950.
68. GRUVER, R. M. — HENRY, E. C. — HEYSTEK, H.: Suppression of thermal reactions in kaolinite. — Am. Min. **34.** 869–873. 1949.
69. HAUL, R. A. — HEYSTEK, H.: Differentielle thermische Analyse der Dolomitzersetzung. — Naturwissenschaften. **38.** 283–284. 1952.
70. HAUL, R. A. — HEYSTEK, H.: Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. — Am. Min. **37.** 166–179. 1952.
71. HENDRICKS, S. B. — NELSON, R. A. — ALEXANDER, L. T.: Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. — Journ. Am. Ceram. Soc. **62.** 1457–1464. 1940.
72. HENDRICKS, S. B. — GOLDICH, S. S. — NELSON, R. A.: On a portable differential thermal analysis unit for bauxite exploration. — Econ. Geol. **41.** 64–76. 1946.
73. HEROLD, P. G. — PLANJE, T. J.: Modified differential thermal analysis apparatus. — Journ. Am. Ceram. Soc. **31.** 20–22. 1948.
74. HILLER, J. E. — PROBSTHAIN, K.: Anwendung der Differentialthermoanalyse auf Sulfide. — Fortschritte d. Mineral. **33.** 148–150. 1955.
75. HOULDSWORTH, H. S. — COBB, J. W.: Trans. Brit. Ceram. Soc. **22.** 111. 1923.
76. JASMUND, K.: Die silikatischen Tonminerale. — Angewandte Chemie c. folyóirat **60.** sz. monográfiája. Verlag. Chemie. Weinheim, 1951.
77. JOURDAIN, A.: Untersuchungen der Bestandteile feuerfester Tone mittels der thermischen Analyse. — Céramique. **40.** 135–141. 1937.
78. KAUFFMAN, A. J. — DILLING, E. D.: Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals with a description of the apparatus used. — Econ. Geol. **45.** 222–224. 1950.
79. KAURKOVSKIJ, V. I.: O sztupencsatoj prirode processza termiceszskij disszociacii szideritov. — Zsurnal Prikladnoj Himii. **2.** 136–141. 1954.
80. KERR, P. F. — HOLLAND, H. D.: Differential thermal analyses of davidite. — Am. Min. **36.** 563–572. 1951.
81. KERR, P. F. — KULP, J. L.: Differential thermal analysis of siderite. — Am. Min. **32.** 678–680. 1947.
82. KERR, P. F. — KULP, J. L.: Multiple differential thermal analysis. — Am. Min. **33.** 387–419. 1948.
83. KERR, P. F. — KULP, J. L. — HAMILTON, P. K.: Differential thermal analyses of reference clay mineral specimens. — Preliminary Report No. 3. Am. Petroleum Inst. Project No. **49.** 1949.
84. KIEFER, CH.: Note sur quelques minéraux rares du groupe des phyllites. — Bull. Soc. Franc. Min. **76.** 63–78. 1953.
85. KLIBURSZKY, B.: Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen. — Acta Geol. Acad. Sci. Hung. **IV.** 107–111. 1956.
86. KOBLENCZ V. — NEMECZ E.: Huntit előfordulása Dorogon. — Földtani Közlöny. **83.** 391–395. 1953.
87. KOCH S. — SZTRÓKAY K.: Ásványtan. — Tankönyvkiadó. Bpest. 1955.

88. KONTA, J.: Thermické studium sedimentárni manganové horniny od Svábovce. — Sborník III. UUG. XVIII. 1951.
89. KONTA, J.: Petrografické a chemické studium bauxitu od Markusovce.—Rozpravy Československé Akad. Ved. **64**. 11–64. 1954.
90. KONTA, J.: Dillnit — ein spezifisches Tonmineral. — Chemie der Erde. **17**. 223–232. 1955.
91. KONTA, J.: Jilové minerály Československa. — Praha, 1957.
92. KOPP, O. C.—KERR, P. F.: Differential thermal analysis of sulfides and arsenides. — Am. Min. **42**. 445–454. 1957.
93. KÖHLER, A.—WIEDEN, P.: Vorläufige Versuche in der Feldspatgruppe mittels der DTA. — Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte. 249–252. Jahrg. 1954.
94. KÖHLER, A.—WIEDEN, P.: Die Quarzbestimmung in Gesteinen auf Differentialthermoanalytischem Weg. — Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. V. **3**. 209–214. 1955.
95. KULP, J. L.—ADLER, H. H.: Thermal study of jarosite. — Am. Journ. Sci. **248**. 475–487. 1950.
96. KULP, J. L.—KENT, P.—KERR, P. F.: Thermal study of the Ca—Mg—Fe carbonate minerals. — Am. Min. **36**. 643–670. 1951.
97. KULP, J. L.—KERR, P. F.: Multiple thermal analysis. — Science, **105**. 413–414. 1947.
98. KULP, J. L.—KERR, P. F.: Improved differential thermal analysis apparatus. — Am. Min. **34**. 839–845. 1949.
99. KULP, J. L.—PERFETTI, J. N.: Thermal study of some manganese oxide minerals. — Min. Mag. **29**. 239–251. 1950.
100. KULP, J. L.—TRITES, A. F.: Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides. — Am. Min. **36**. 23–44. 1951.
101. KULP, J. L.—VOLCHOK, H. L.—HOLLAND, H. D.: Age from metamict minerals. — Am. Min. **37**. 709–718. 1952.
102. KULP, J. L.—WRIGHT, H. D.—HOLMES, R. J.: Thermal study of rhodochrosite. — Am. Min. **34**. 195–219. 1949.
103. KURNAKOV, N. S.—CSERNYCH, V. V.: Physikochemische Untersuchung der Serpentine und Chlorite. — Mém. Soc. Russe Min. Ser. **2**. **57**. 61–74. 1928.
104. KURNAKOV, N. S.—RODE, E. I.: Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxyhydrate. — Z. anorg. Chem. **169**. 57–80. 1928.
105. KURYLENKO, C.: Analyse thermique de quelques tourmalines. — Bull. Soc. Franc. Min. **73**. 49–54. 1950.
106. LE CHATELIER, H.: De l'action de la chaleur sur les argiles. — Bull. Soc. Franc. Min. **10**. 204–211. 1887.
107. LEHMANN, H.: Die Differentialthermoanalyse. — Beiheft der Tonindustriezeitung. 1.
108. LEHMANN, H.: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Differentialthermoanalyse. — Ber. DKG. **32**. 172–175. 1955.
109. LINSEIS, M.: Moderne physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden als Helfer in der Keramik. — Sprechsaal. **83**. 181–184. 1950.
110. LINSEIS, M.: Differentialthermoanalyse. — Sprechsaal. **84**. 229. 1951.
111. LINSEIS, M.: Eine verbesserte Differentialthermoanalysenapparatur und deren Anwendung. — Sprechsaal. **85**. 423–427. 1952.
112. LIPPMANN, F.: Der Mineralbestand der Tone von Grossalmerode. — Sprechsaal. **86**. 218–224. 1953.

113. LODDING, W.—STURM, E.: A new method of differential thermal analysis employing multiple thermocouples. — *Am. Min.* **42**. 78—82. 1957.
114. MACKENZIE, R. C.: Differential thermal analysis of clay minerals. — *Trans. IVth. Int. Congr. Soil. Sci. Amsterdam.* **2**. 55—59. 1950.
115. MACKENZIE, R. C.: Differentialthermoanalyse und ihre Anwendung auf technische Stäube. — *TIZ. Zbl.* **75**. 334—340. 1951.
116. MACKENZIE, R. C.—FARQUHARSON, K. R.: Standardisation of differential thermal analysis technique. — 19. Congr. Géol. Intern. Alger, C. I. P. E. A. Fasc. **XVIII**. 1953.
117. MACKENZIE, R. C.: Differential thermal analysis and its use in soil-clay mineralogy. — *Geol. Förening. Stockholm. Förh.* **78**. 508—525. 1956.
118. MC. CONNELL, D.—EARLEY, J. W.: Apparatus for differential thermal analysis. — *Journ. Am. Ceram. Soc.* **34**. 183—187. 1951.
119. MANLY, R. L.: The differential thermal analysis of certain phosphates. — *Am. Min.* **35**. 108—115. 1950.
120. MAREL, H. W. VAN DER: Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals. — *Am. Min.* **41**. 222—244. 1956.
121. MURRAY, P.—WHITE, J.: Kinetics of the thermal dehydration of clays. III—IV. — *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **54**. 189—238. 1955.
122. NAGY B.—FAUST, G. T.: Serpentine: natural mixtures of chrysotile and antigorite. — *Am. Min.* **41**. 817—838. 1956.
123. NAGY K.: A montmorillonit mennyiségének és kristálykémiail formulájának meghatározása néhány magyar bentonitban. — *Földt. Közl.* **84**. 3—15. 1954.
124. NAGY K.: Az urkúti mangánkarbonátos érctelep ásványos alkata. — *Földt. Közl.* **85**. 145—152. 1955.
125. NEMECZ E.: Szilikátásványok és azok teleptana. I. — *Veszprémi Vegyipari Egyetem.* 1954.
126. NOLL, W.: Neuere Methoden zur Mineralanalyse von Tonen. — *Ber. DKG.* **20**. 180—200. 1939.
127. NORIN, R.: Die Zerfallsprodukte des Kaolinit. — *Geol. Fören. Stockholm Förh.* **63**. 15—18. 1944.
128. NORRISH, K.—ROGERS, L. E. R.—SHAPTER, R. E.: Kingite, a new mineral. — *Min. Mag.* **31**. 351—357. 1957.
129. NORTON, F. H.: Critical study of differential thermal analysis for identification of the clay minerals. — *Journ. Am. Ceram. Soc.* **22**. 52—63. 1939.
130. NORTON, F. H.: Analysis of high-alumina clays by the thermal method. — *Journ. Am. Ceram. Soc.* **23**. 281—282. 1940.
131. NORTON, F. H.: *Refractories*. 3. ed. — Mc. Graw-Hill Book Company Inc. New-York. 1949.
132. ORCEL, J.: L'analyse thermique des chlorites. — *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **183**. 565—567. 1926.
133. ORCEL, J.: Recherches sur la composition chimique des chlorites. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **50**. 79—426. 1927.
134. ORCEL, J.: Complément à l'analyse thermique des chlorites. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **52**. 194—197. 1929.
135. ORCEL, J.—CAILLÈRE, S.: L'analyse thermique différentielle des argiles à montmorillonite. — *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **197**. 774—777. 1933.
136. PAGE, J. B.: Differential thermal analysis of montmorillonite. — *Soil. Sci.* **56**. 273—283. 1943.

137. PATTERSON, R. C.: Differential thermal analysis. — *Am. Ceram. Soc. Bull.* **32**. 117–118. 1953.
138. PAULIK, F.—WELTNER, M.: Über die Derivative thermogravimetrische Analyse von Torfen und Torfbestandteilen. — *Acta Chim.* **16**. 159. 1958.
139. RODE, T. V.: Kiszlorodnie szoedinenija marganca. — Moszkva, 1952.
140. RODE, T. V.: Petrograficeszkoe izucsene uglekiszlogo litija. — *Dokladi AN. SzSzSzR.* **91**. 313–314. 1953.
141. ROSS, C. S.: Sauconite — a clay mineral of the montmorillonite group. — *Am. Min.* **31**. 411–424. 1946.
142. ROSS, C. S.—HENDRICKS, S. B.: Minerals of the montmorillonite group. — *Prof. Paper. U. S. Geol. Surv.* **205**. B. 23–79. 1945.
143. ROWLAND, R. A.—BECK, C. W.: Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. — *Am. Min.* **37**. 76–82. 1952.
144. ROWLAND, R. A.—JONES, E. C.: Variations in the differential thermal analysis curves of siderite. — *Am. Min.* **34**. 550–558. 1949.
145. ROWLAND, R. A.—LEWIS, D. R.: Furnace atmosphere control in differential thermal analysis. — *Am. Min.* **36**. 80–91. 1951.
146. ROY, R.—MIDDLESWARTH, E. T.—HUMMEL, F. A.: Mineralogy and thermal behavior of phosphates. — *Am. Min.* **33**. 458–471. 1948.
147. SABATIER, G.: Recherches sur la glauconie. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **72**. 475–539. 1949.
148. SABATIER, G.: Sur l'influence de la dimension des cristaux de chlorites sur leur courbes d'analyse thermique differentielle. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **73**. 43–48. 1950.
149. SABATIER, G.: La mesure des chaleurs de transformation a l'aide de l'analyse thermique differentielle. I–II. — *Bull. Soc. Franc. Min.* **77**. 953–968, 1077–1083. 1954.
150. SASVÁRI K.—HEGEDŰS A.: Alumíniumoxihidrátok termikus bomlásának röntgen- és termoanalitikai vizsgálata. — *Magyar Kémiai Folyóirat.* **60**. 333–346. 1954.
151. SASVÁRI K.—ZALAI A.: The crystal structure and thermal decomposition of alumina and alumina hydrates as regarded from the point of view of lattice geometry. — *Acta Geol.* **IV**. 415–466. 1957.
152. SAUNDERS, H. L.—GIEDROYC, V.: Differential thermal analysis in controlled atmosphere. — *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **49**. 365–374. 1950.
153. SCHÄFER, G. M.—RUSSEL, M. B.: The thermal Method as a quantitative measure of clay mineral content. — *Soil. Sci.* **53**. 353–364. 1942.
154. SCHMIDT, G. R.—HEYSTEK, H.: A saponite from Krugersdorp district. — *Transvaal. Min. Mag.* **30**. 201–210. 1953.
155. SCHWOB, Y.: Sur la dissociation thermique de la dolomite. Influence de faibles quantités de fondants. — *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **224**. 47–49. 1947.
156. SZEDLECKIJ, I. D.: Rentgenograficeszkaja karakterisztika minerala „monotermi”. — *Dokladi AN. SzSzSzR.* **67**. 353–355. 1949.
157. SILVERMAN, S. R.—FUYAT, R. K.—WEISER, J. D.: Quantitative determination of calcite with carbonatebearing apatites. — *Am. Min.* **37**. 221–222. 1952.
158. SMOTHERS, W. J.—CHIANG, Y.: Differential thermal curves of selected lignites. — *Econ. Geol.* **47**. 384–396. 1952.
159. SOVERI, U.: Differential thermal analysis of some quarternary clays of Fennoscandia. — *Ann. Acad. Sci. Fennicae. A.* **III**. No. 23. 1950.

160. SPEIL, S. — BERKELHAMER, L. H. — PASK, J. A. — DAVIES, B.: Differential thermal analysis, its application to clays and other aluminous minerals. — U. S. Bur. Min. Techn. Paper. No. **664**. 1945.
161. STONE, R. L.: Apparatus for differential thermal analysis under controlled partial pressures of H_2O or other gases. — Journ. Am. Ceram. Soc. **35**. 76—82. 1952.
162. SZÁDECZKY-KARDOSS E.: Rendszeres ásványtan. — Miskolc, 1950.
163. SZÉKELY I. — VAJDA L.-NÉ: Cementipari nyersanyagok magas hőmérsékletű differenciál-termoanalitikai vizsgálata. — Építőanyag. **7**. 405—422. 1955.
164. SZERDJUCSENKO, D. P.: Hloritü, ih himicseszkaja konsztitucija i klaszszifikacija. — Tr. Inszt. Geol. Nauk. **140**. 1953.
165. TAKÁTS T.: Hegyaljai kerámiai anyagok ásványi összetétele. — Földtani Közlöny. **86**. 446—461. 1956.
166. TOOL, A. QU. — INSLEY, H.: Observations on crystalline silica in certain divitrified glasses. — Journ. Res. Nat. Bur. Stand. **21**. 743—772. 1938.
167. TUTTLE, O. F. — KEITH, M. L.: The granite problem. Evidence from the quartz and feldspat of a tertiary granite. — Geol. Mag. **91**. 61—72. 1954.
168. VACHTL, J.: Mad'arské bauxity, jejich stáři a minerální složení. — Vestník UUG. **XXIX**. 97—108. 1954.
169. VITAL', D. A.: Mikrometod termiceszkogo analiza. — Izv. AN. SzSzSzR. Szer. geol. **2**. 122—129. 1952.
170. VOLD, M. J.: Differential thermal analysis. — Anal. Chem. **21**. 683—688. 1949.
171. WALLACH, R.: Analyse thermique des argiles. — Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. **157**. 48—50. 1913.
172. WIEDEN, P.: Differential-thermoanalytische Untersuchungen an Magnesiten. — Tschemm's Min. u. Petr. Mitt. **V**. 1—2. 1954.
173. WHITE, W. A.: Allophanes from Lawrence County Indiana. — Am. Min. **38**. 634—642. 1953.
174. WHITEHEAD, W. L. — BREGER, I. A.: Vacuum differential thermal analysis. — Science, **LII**. 279—281. 1950.
175. WHITEHEAD, W. L. — KING, L. H.: Vacuum differential thermal analysis of coal. — Econ. Geol. **50**. 22—41. 1955.
176. WIKLANDER, L.: Differentialtermisk analys av nagra kvartära svenska leror. — Geol. Fören. Stockholm Förh. **72**. 119—132. 1950.
177. WITTELS, M.: The differential thermal analyser as a micro-calorimeter. — Am. Min. **36**. 615—621. 1951.
178. WITTELS, M.: Some aspects of mineral calorimetry. — Am. Min. **36**. 760—767. 1951.
179. WITTELS, M.: Structural transformations in amphiboles at elevated temperatures. — Am. Min. **36**. 851—858. 1951.

TARTALOM

	Oldal
<i>Előszó</i>	3
<i>A differenciális termikus elemzés története</i>	5
<i>I. Általános rész</i>	7
A DTA alapelve	7
A DTA termikus folyamatainak elmélete	8
A mennyiségi DTA-meghatározások elvi alapja	15
DTA-készülékek	19
Készüléktípusaink	25
<i>II. Az ásványok DTA-görbéinek részletes leírása</i>	30
1. Terméselemek	30
2. Szulfidok	30
3. Oxidok és hidroxidok	33
a) Szilíciumdioxid	33
b) Mangánoxidok	34
c) Mangánoxihidroxid, manganit	36
d) Vashidroxidok	36
e) Magnéziumhidroxid, brucit	36
f) Alumíniumhidroxidok és oxihidroxidok	36
4. Szilikátok	40
a) Turmalinok	40
b) Amfibolok	41
c) Szepiolit	41
d) Szerpentinásványok	42
e) Csillámok és csillámszerű ásványok	44
f) Kloritesoport	46
g) Vermikulitok	47
h) Földpátok	48

	Oldal
5. Agyagásványok	49
a) Kaolincsoport	49
b) Montmorillonoid-csoport	52
c) Hidrocsillámok	56
d) Agyagásványkeverékek	58
e) Különleges agyagásványok	59
6. Foszfátok	60
7. Szulfátok	62
8. Karbonátok	66
9. Nitrátok	72
10. Halogenidek	73
11. A természetben előforduló szerves ásványi anyagok	73
 <i>III. A differenciális termikus elemzés az elméleti és gyakorlati kutatás szolgál- latában</i>	 78
1. A földtani kutatásban	78
2. A talajtanban	79
3. A szilikátiparban	79
4. Az iparegészségügyben	80
5. A DTA alkalmazása termokémiai feladatok megoldására	80
 <i>Irodalom</i>	 83