

# **SUROWCE MINERALNE**

## **Wykład 2**

**Do najważniejszych, rutynowych metod badania składu fazowego surowców mineralnych, w szczególności surowców ceramicznych, należą:**

- analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym,**
- analiza rentgenograficzna,**
- analiza termiczna.**

**Ważne znaczenie ma też analiza granulometryczna, a zwłaszcza analiza składu chemicznego.**

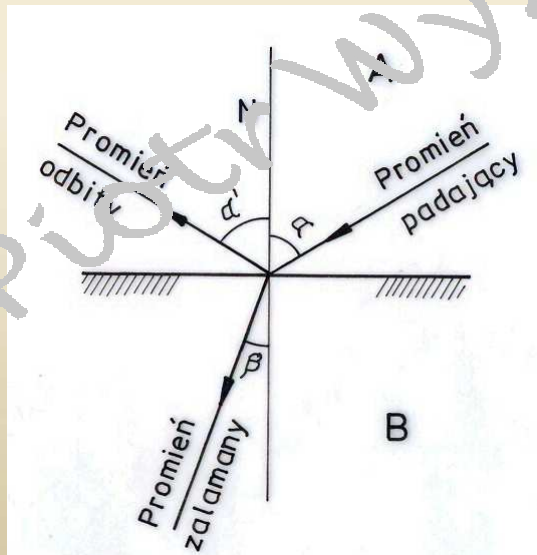
## Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym

- Promień świetlny przechodząc z jednego ośrodka do innego ulega załamaniu wskutek zmiany prędkości fali świetlnej (częściowo promień ten ulega także odbiciu). Stosunek sinusów kąta padania ( $\alpha$ ) i kąta załamania ( $\beta$ ) jest dla danej pary środowisk wielkością stałą i jest równy stosunkowi prędkości światła w pierwszym środowisku ( $V_0$ ) i w drugim środowisku ( $V_1$ ), stanowiąc współczynnik załamania światła (prawo Snelliusa):

$$n = \sin\alpha / \sin\beta = V_0 / V_1$$

Taki typ załamania światła ma miejsce **w kryształach optycznie izotropowych**, którymi są kryształy układu regularnego.

- Promień świetlny przy przechodzeniu do tzw. ośrodka optycznie anizotropowego (ośrodkami tego typu jest większość kryształów) ulega **podwójnemu załamaniu światła** polegającemu na jednoczesnym załamaniu i rozszczepieniu tego promienia na dwa niezależne, spolaryzowane promienie (teoria Fresnela). Kryształy ze względu na zachowanie się promienia świetlnego i prędkość rozchodzenia się w nich światła dzieli się na:
  - optycznie izotropowe,
  - optycznie anizotropowe.

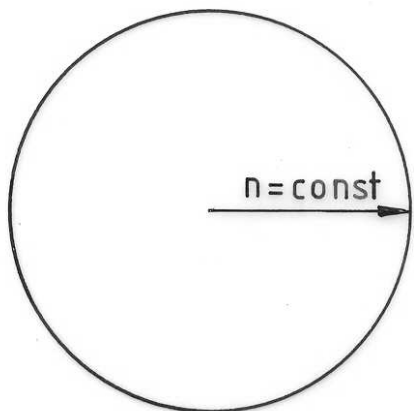


Zachowanie się promienia świetlnego na granicy ośrodka optycznie rzadszego (A) i optycznie gęstszego (B)

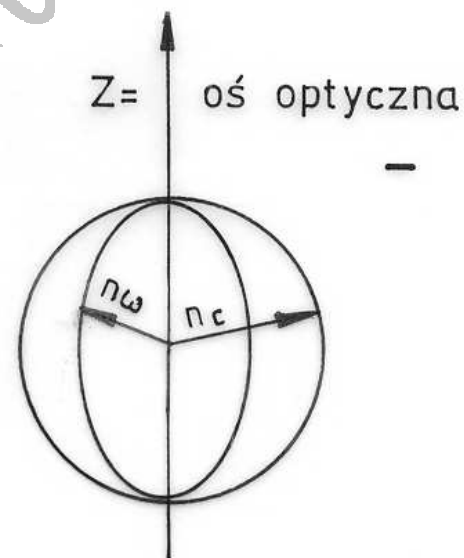
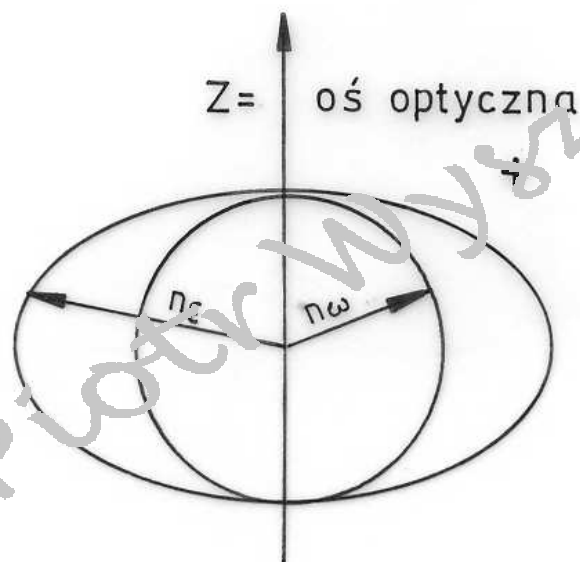
Tak więc, ze względu na właściwości optyczne kryształy dzielimy na:

- **optycznie izotropowe** (kryształy krystalizujące w układzie regularnym; także ciała amorficzne),
- **optycznie anizotropowe:**
- **jednoosiowe** (kryształy z układów: heksagonalnego, tetragonalnego i trygonalnego),
- **dwuosiowe** (kryształy z układów: rombowego, jednoskośnego i trójskośnego).

W przeciwieństwie do kryształów izotropowych w kryształach anizotropowych występuje zjawisko podwójnego załamania światła, tj. rozszczepienia promienia świetlnego padającego na kryształ na dwa spolaryzowane promienie.



Powierzchnia współczynnika załamania światła **w kryształach optycznie izotropowych.**



Dwupowłokowe powierzchnie współczynników załamania światła **w kryształach optycznie anizotropowych jednoosiowych** (o dodatnim i ujemnym znaku optycznym).

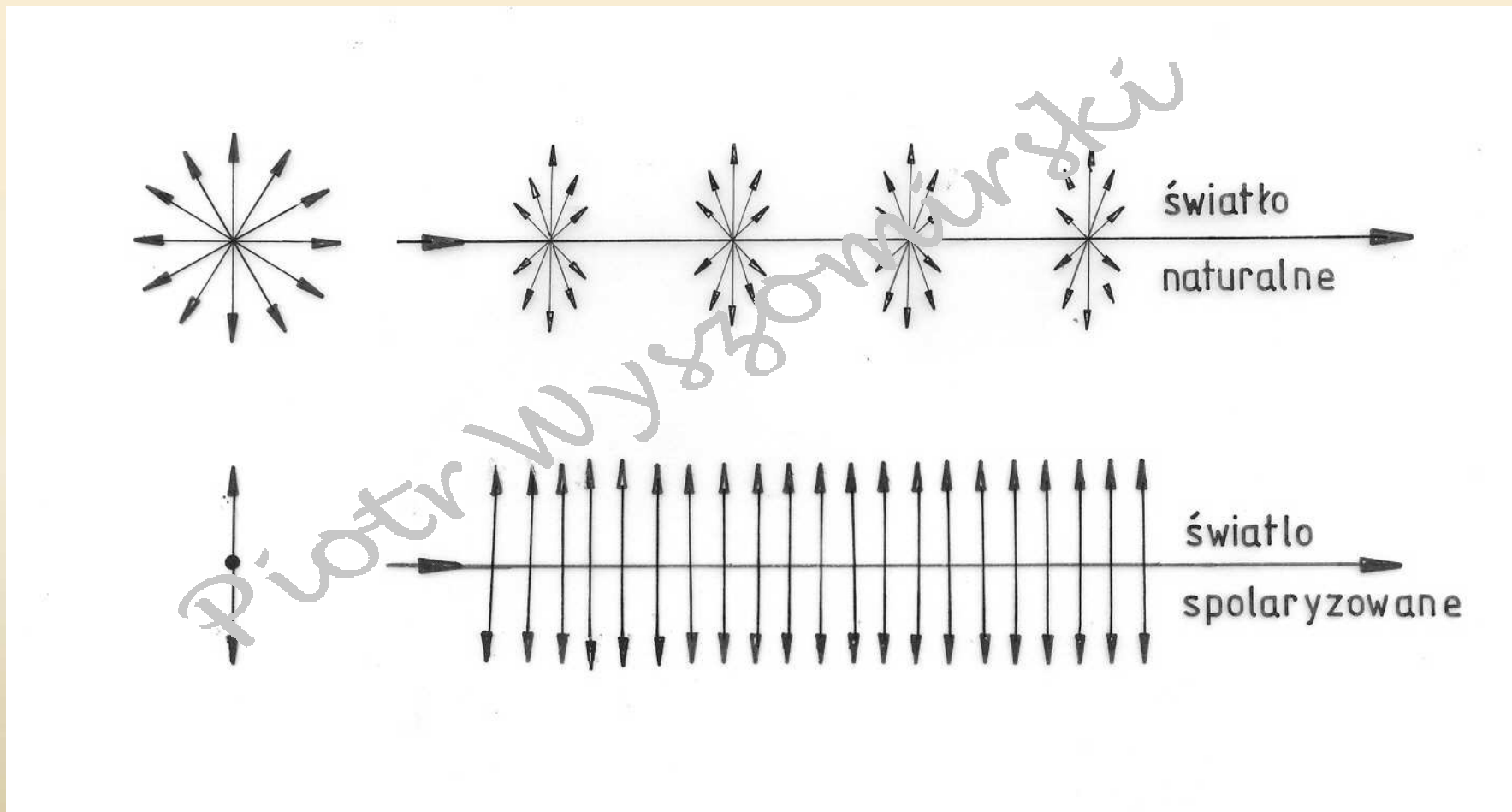
Zdolność rozszczepiania się promienia światła na powierzchni kryształu optycznie anizotropowego określa się nazwą **dwójtomność**. W kryształach optycznie jednoosiowych jej miarą jest różnica współczynników załamania światła promienia nadzwyczajnego ( $n_{\varepsilon}$ ) i zwyczajnego ( $n_{\omega}$ ):

$$\Delta n = n_{\varepsilon} - n_{\omega}$$

natomiast w kryształach dwuosiowych - różnica skrajnych wartości współczynników załamania światła:

$$\Delta = n_{\gamma} - n_{\alpha}$$

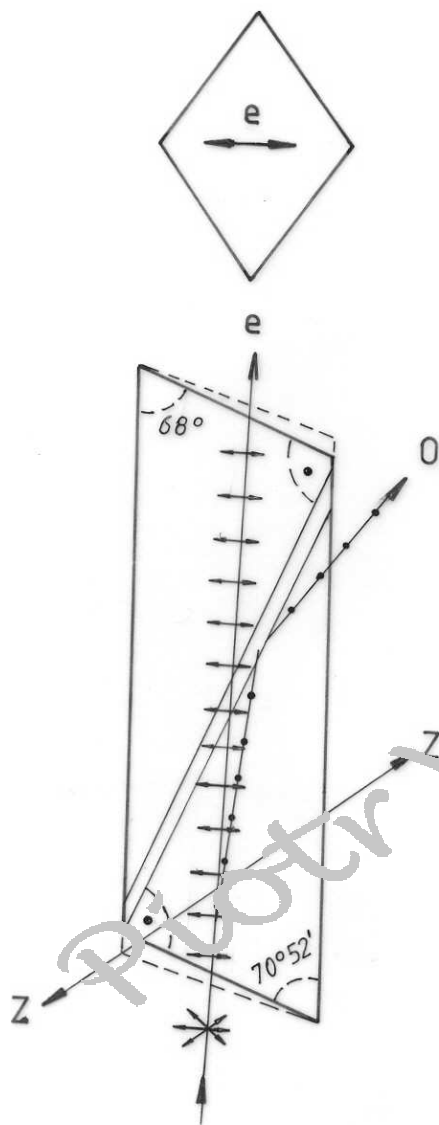
W analizie mikroskopowej w świetle  
przechodzącym wykorzystywane jest  
**światło spolaryzowane**





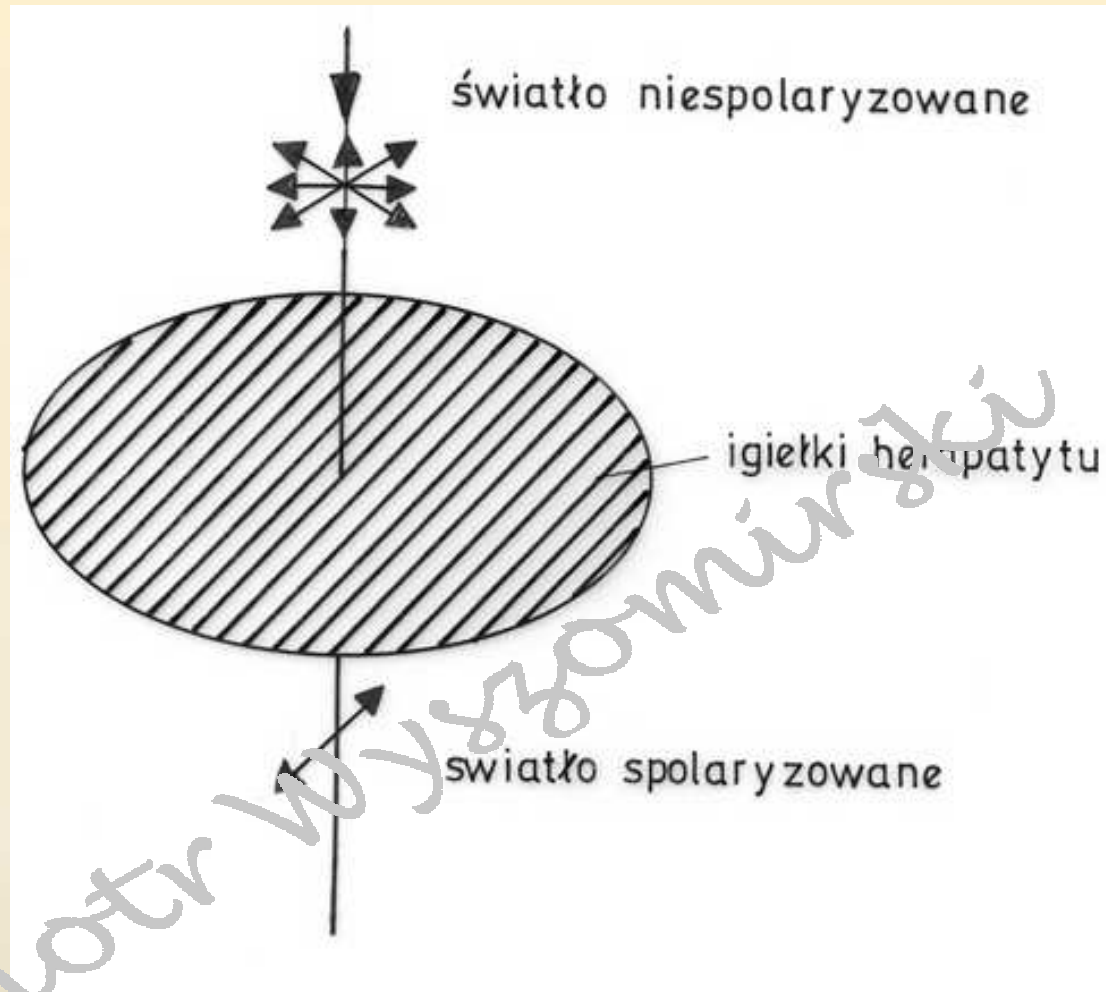
## **Polaryzacja światła może zachodzić:**

- **przy odbiciu i załamaniu fali świetlnej na granicy dwóch ośrodków, gdy pada ona pod tzw. kątem Brewstera;**
- **przy przechodzeniu fali świetlnej przez ośrodki optycznie anizotropowe, co wiąże się z podwójnym załamaniem fali, tj. otrzymaniem dwóch spolaryzowanych promieni świetlnych drgających w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych.**

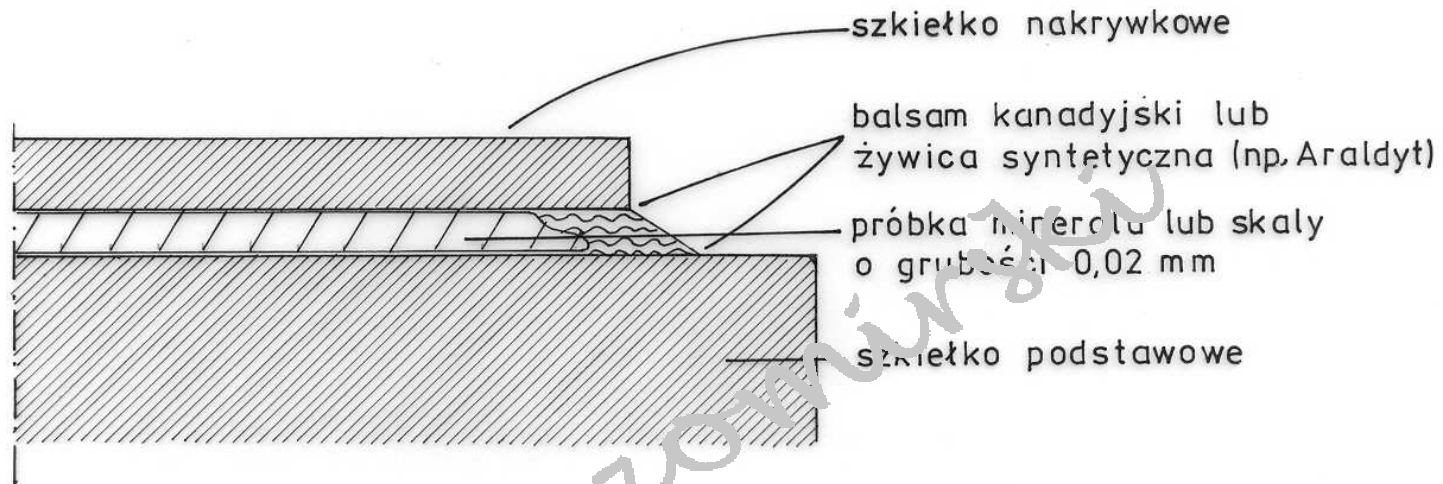


Pryzmat Nicola został sporządzony z kryształu kalcytu  $\text{CaCO}_3$  przez szkockiego badacza o tym nazwisku w roku 1828.

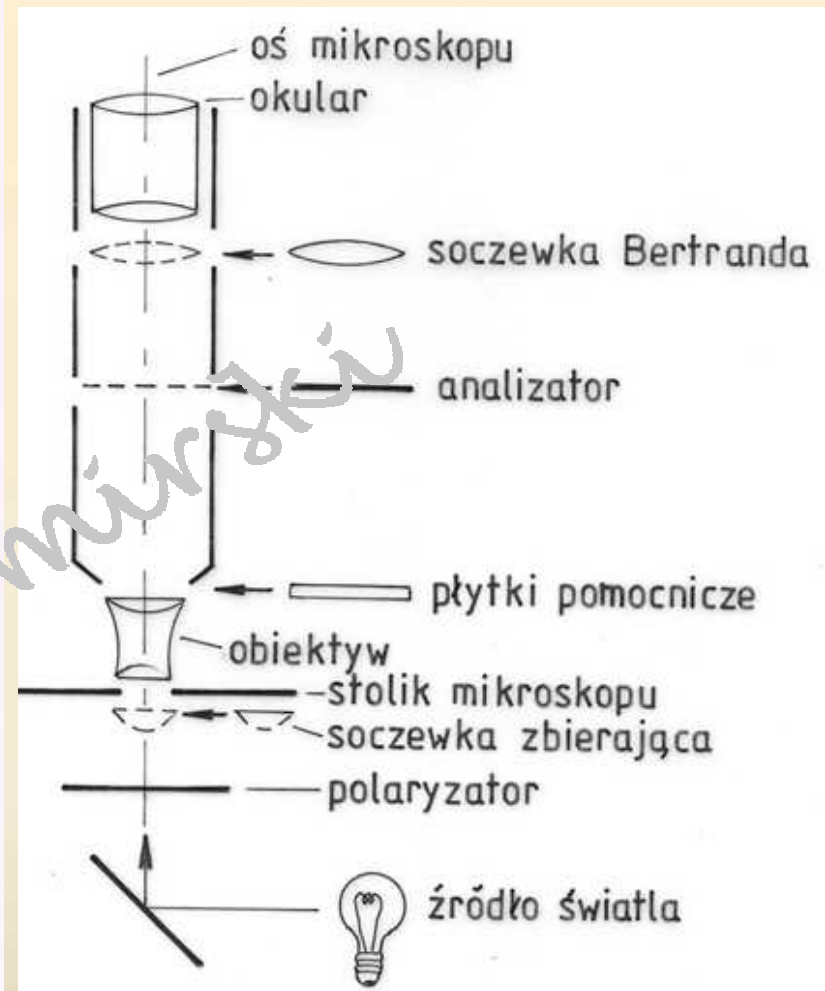
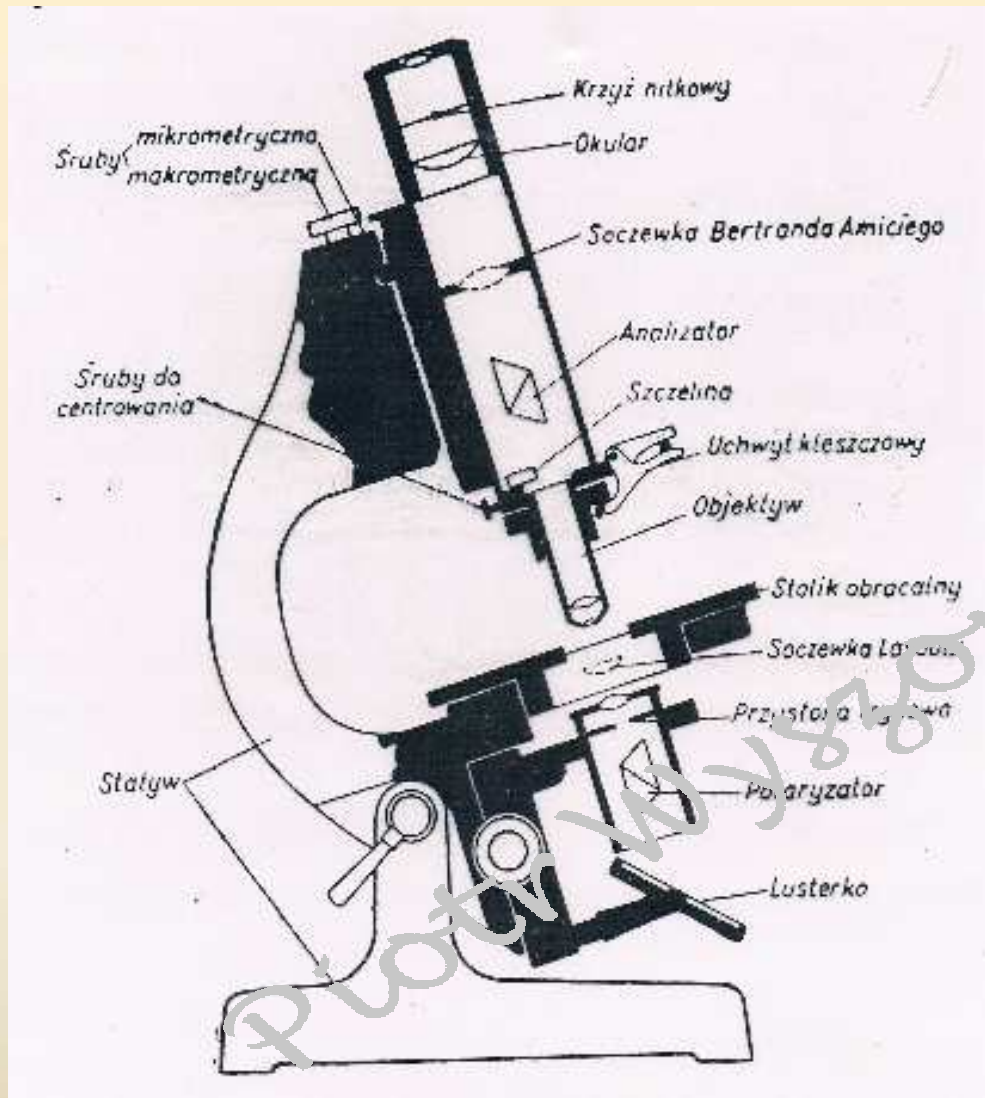
**Kalcyt** jest kryształem anizotropowym, krystalizującym w układzie trygonalnym. Jego wysoka dwójłomność ( $\Delta \approx 0,170$ ) umożliwia stosunkowo łatwe usunięcie jednego z dwóch spolaryzowanych promieni otrzymanych w wyniku zjawiska dwójłomności i - co się z tym wiąże - otrzymanie równoległej wiązki światła spolaryzowanego.



**Współcześnie do otrzymania światła spolaryzowanego wykorzystuje się polaroidy, tj. polaryzacyjne filtry umożliwiające otrzymanie światła liniowo spolaryzowanego.**



**Przekroj przez preparat mikroskopowy  
do światła przechodzącego.**



**Bieg promienia świetlnego  
w mikroskopie optycznym  
do badań w świetle  
przechodzącym**

**CECHY OKREŚLANE W RUTYNOWYCH BADANIACH MIKROSKOPOWYCH  
PLYTEK CIENKICH W ŚWIETLE PRZECHODZĄCYM**



przy dwóch, skrzyżowanych polaroidach:

- odróżnianie minerałów izo- od anizotropowych
- w przypadku minerałów anizotropowych określenie:
  - barwy interferencyjnej
  - charakteru znikania (ściemniania) światła
  - obecności zbliżniaczeń (wzg. ich braku)



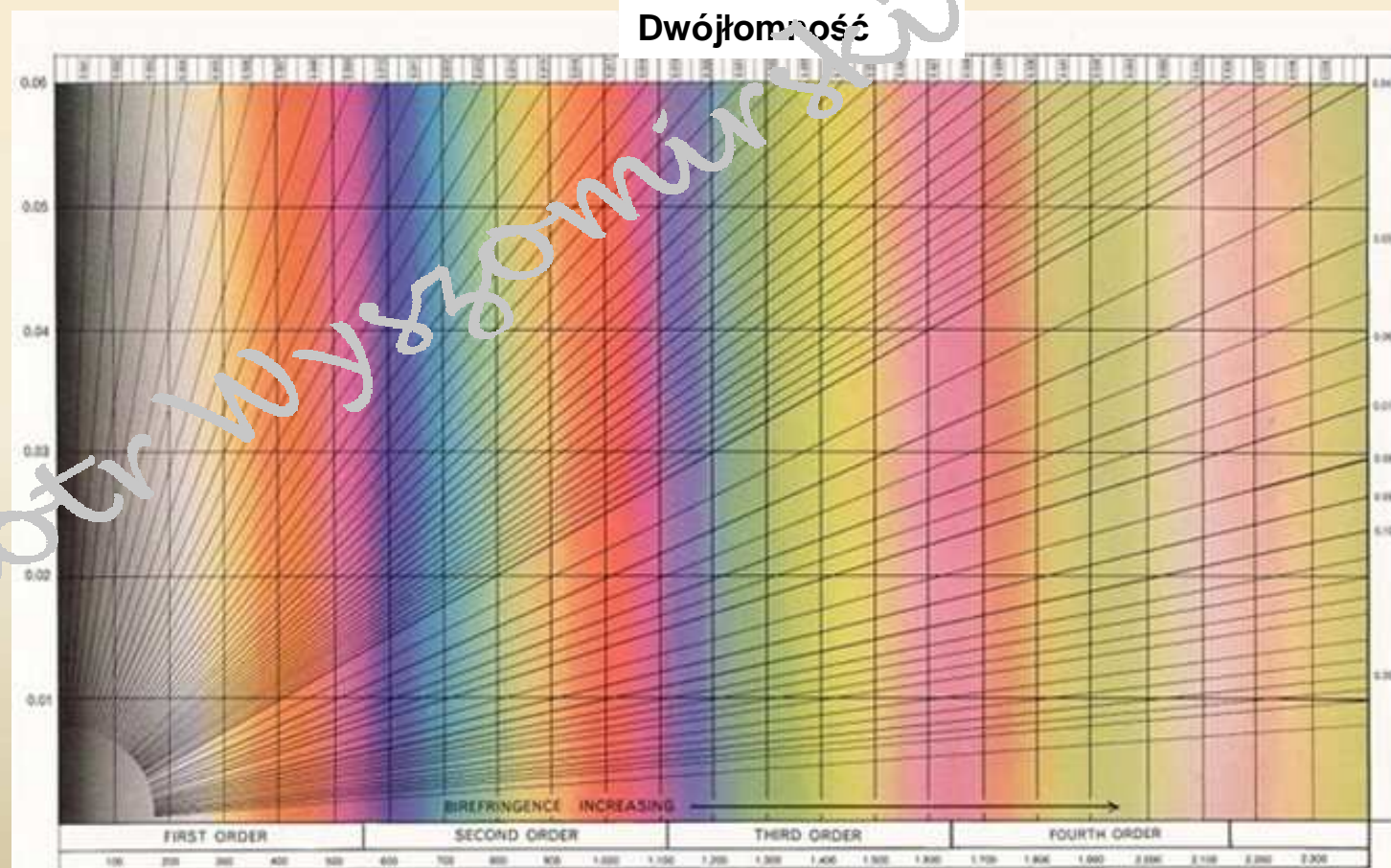
przy jednym polaroidzie:

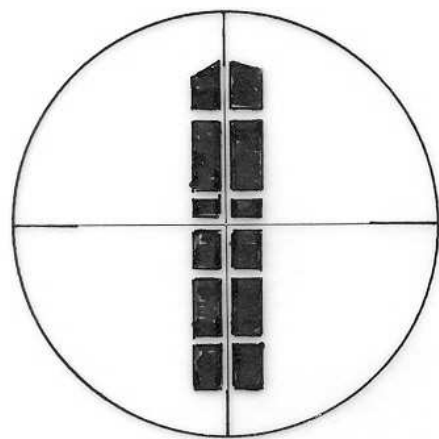
- kształt ziarna
- obecność śladów niaszczepności (wzg. ich brak)
- barwa własna (wzg. jej brak)
- pleochroizm (wielobarwność) (cecha określana w przypadku minerałów wykazujących barwę własną)
- orientacyjna ocena wartości współczynników załamania światła (na podstawie reliefu wzg. przesunięcia linii Beckego)

Jakość barw interferencyjnych jest uzależniona od następujących czynników:

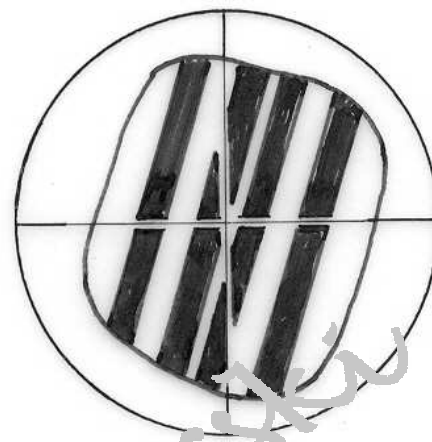
- dwójłomność (tj. maksymalna różnica wartości współczynników załamania światła),
- kierunek przecięcia kryształu,
- jego grubość.

Tabela barw interferencyjnych (diagram Michel-Levy'ego)

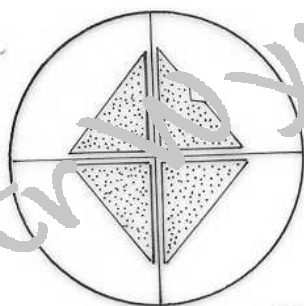




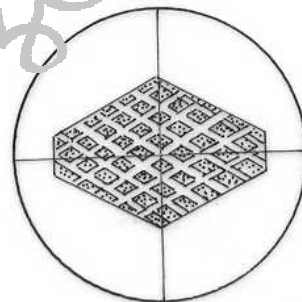
a



b



c

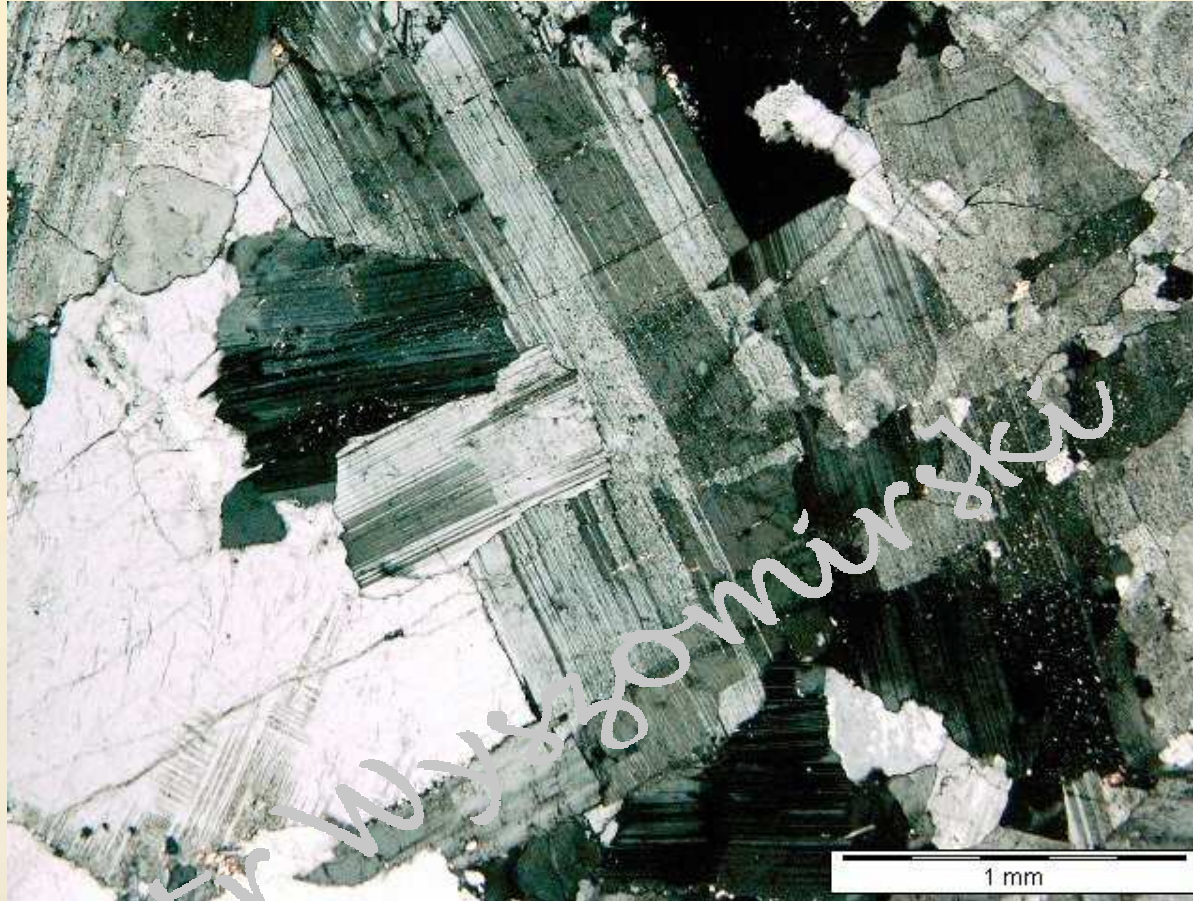


d

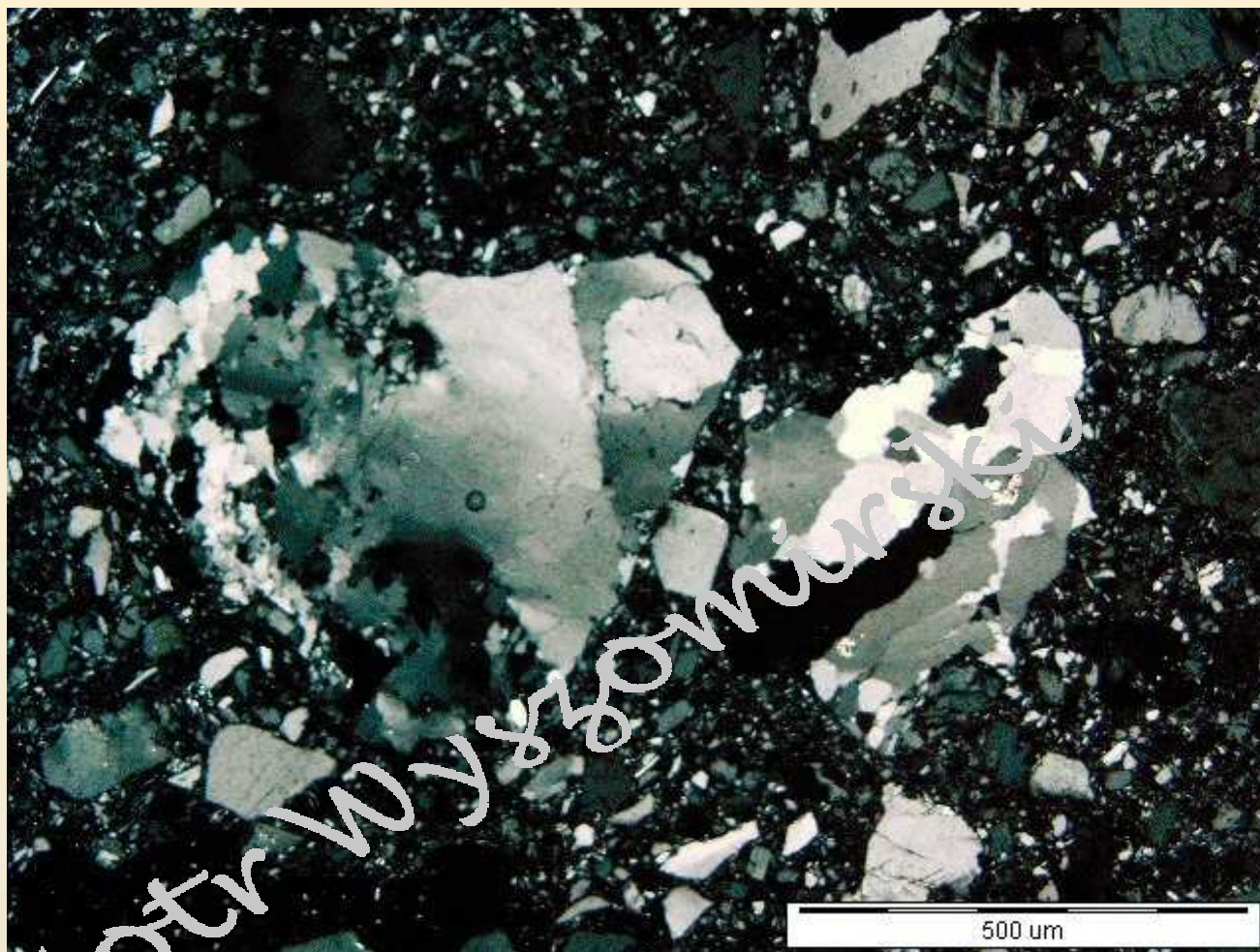
### Wygaszanie światła:

a – proste, b – skośne (na przykładzie zbliżniaczenia wielokrotnego), c, d – symetryczne





**Leukogranit Szczablów. Widoczne niemal wyłącznie kwaśne plagioklasy z widocznymi wielokrotnymi jednokierunkowymi zblźnieniami. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny.  
Polaroidy x**

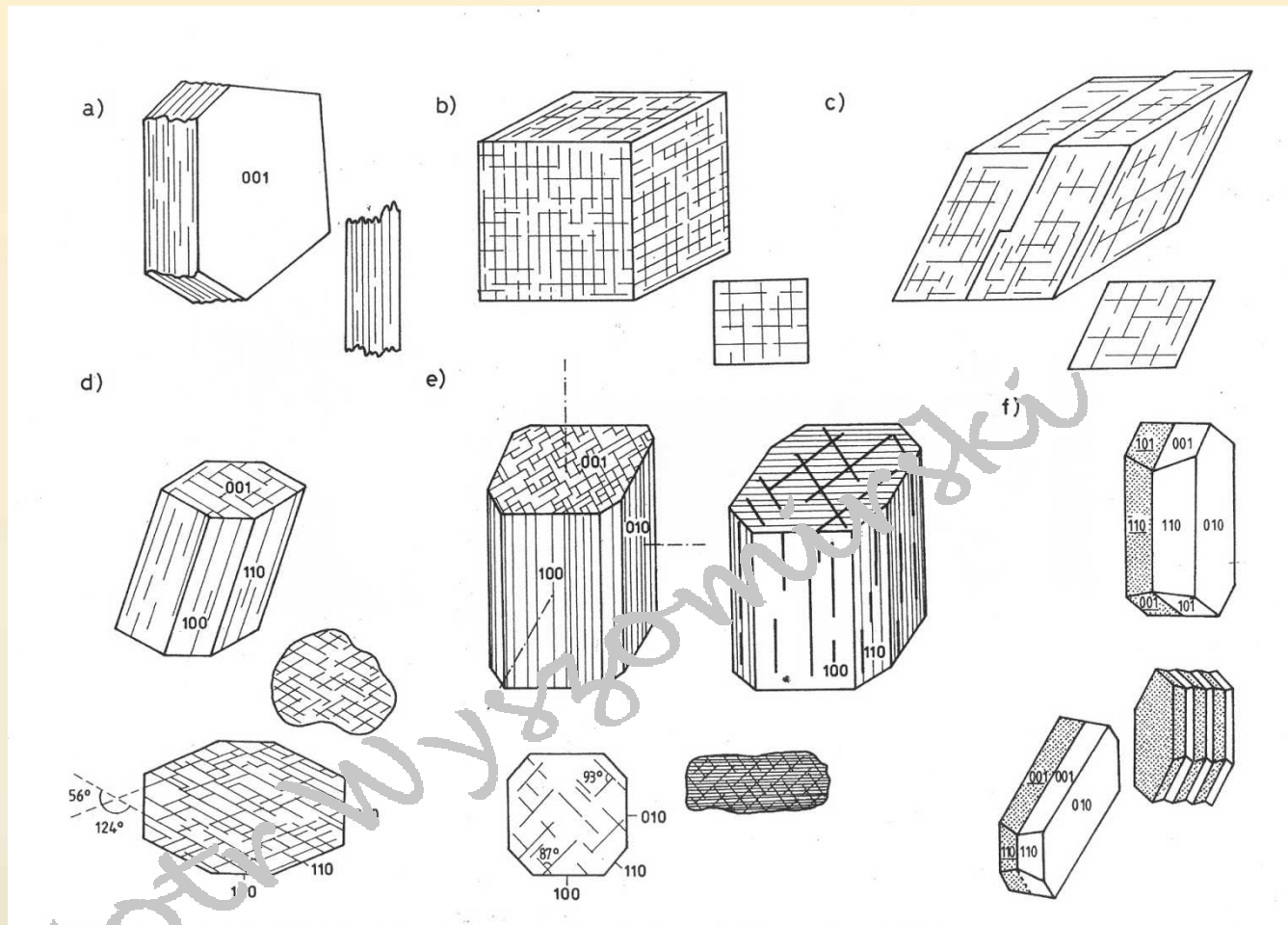


**Kwarc jako przykład minerału wykazującego: a) brak zblźniaczeń,  
b) niskie barwy interferencyjne, c) faliste wygaszanie światła.  
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x**

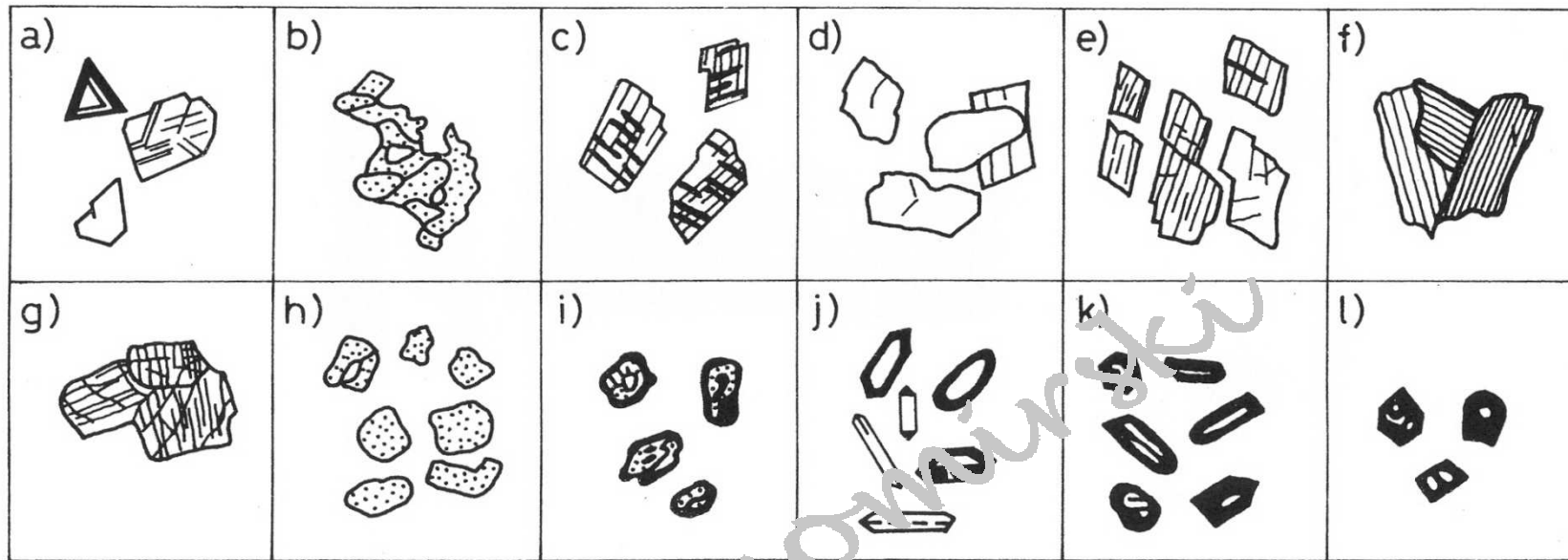
Kryształy niektórych minerałów wykazują **pleochroizm** (wielobarwność) polegający na zmianie intensywności lub odcienia barwy w płycie cienkiej podczas obrotu preparatu.



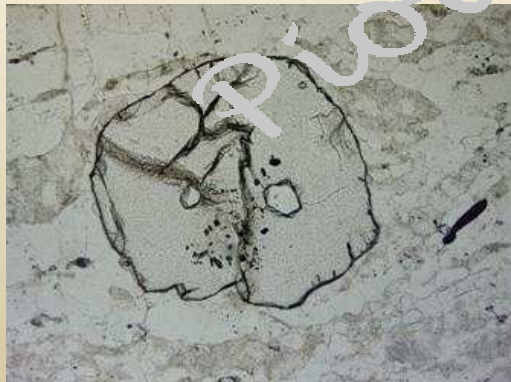
**Biotyt (najbardziej pospolita mika ciemna) stanowi klasyczny przykład minerału o silnym pleochroizmie.**



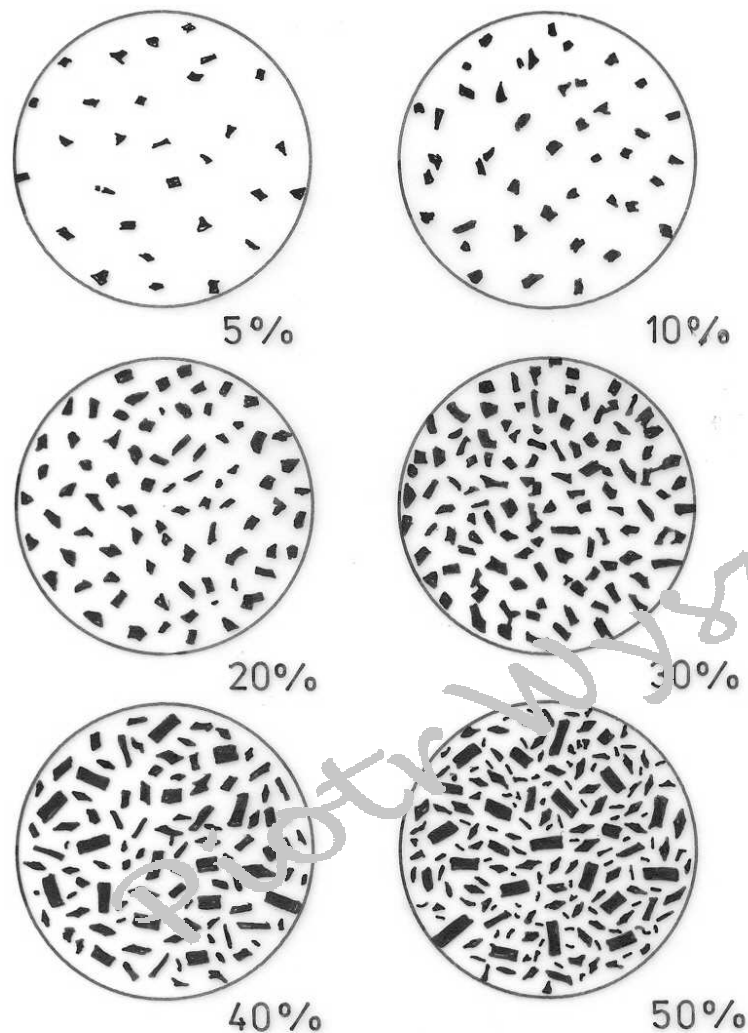
**Łupliwość (a-e) i zblźniaczenia (f) w kryształach w obserwacjach makro- i mikroskopowych: a – jednosystemowa (miki), b – dwusystemowa (ortogonalna - halit), c – dwusystemowa (diagonalna – minerały węglanowe), d – dwusystemowa (diagonalna – amfibole), e – dwusystemowa i trójsystemowa (diagonalna – pirokseny), f – zblźniaczenia minerałów.**



**Relief** (wzrastający od a) do l)) niektórych minerałów obserwowany na kontakcie z balsamem kanadyjskim.



Bardzo dobrym przykładem minerału o wysokim reliefie jest granat  $A_3B_2[SiO_4]_3$  gdzie: A = Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , Ca, B = Al,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$



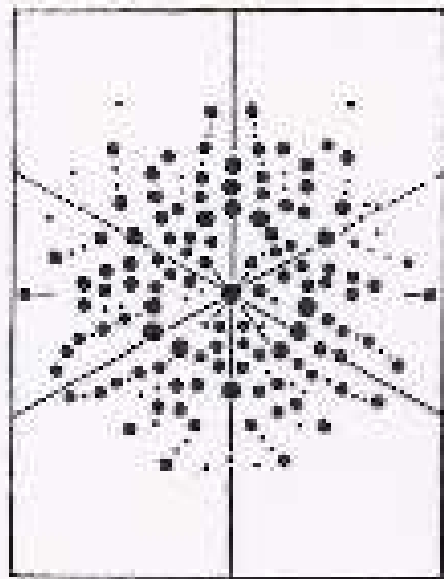
← Skala wizualnej oceny udziału faz mineralnych metodą mikroskopową (Terry, Chillinger 1955).

Do orientacyjnej oceny ilościowej, szczególnie w przypadku faz wyraźnie odróżniających się od innych, korzysta się z tabel oceny wizualnej. Bardziej dokładne wyniki osiąga się za pomocą analizy planimetrycznej preparatów mikroskopowych.

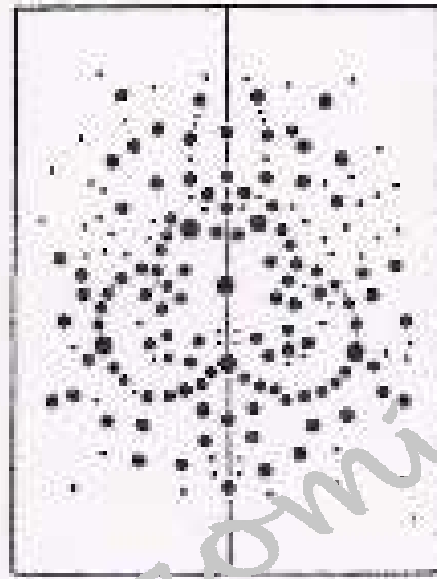
# Analiza rentgenograficzna



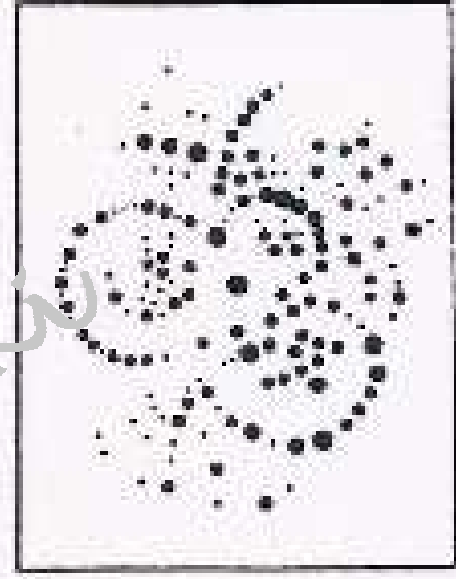
Promieniowanie rentgenowskie (*ang.* X-rays) zostało odkryte przez Wilhelma Röntgena w 1895 r. Doświadczenia przeprowadzone przez Maxa von Lauego (1912 r.) wykazały, że ma ono charakter fal elektromagnetycznych. Do tego celu zastosował on monokryształy (m.in. kalcytu  $\text{CaCO}_3$ ) jako trójwymiarową siatkę dyfrakcyjną.



a



b



c

**Diagramy Lauego monokryształu kalcytu  $\text{CaCO}_3$  (wg Schiebolda).  
 a - płytka wycięta prostopadle do osi Z, b - prostopadle do jednej  
 z płaszczyzn symetrii, c - kierunek przypadkowy**



**Długość fali promieniowania rentgenowskiego mieści się w zakresie od ok.  $0,1 \cdot 10^{-8}$  cm (tj.  $0,1 \text{ \AA}$ ) do ok.  $10 \cdot 10^{-8}$  cm ( $10 \text{ \AA}$ ), co stanowi około  $1/1000$  długości fali światła widzialnego.**

W badaniach składu fazowego surowców mineralnych metody rentgenograficzne bazujące na wykorzystaniu monokryształów (*metoda Lauego, metoda obracanego kryształu*) nie znajdują zastosowania. Do tego celu wykorzystywana jest metoda proszkowa opracowana w latach trzydziestych XX wieku przez Debye'a, Scherrer'a i Hulla (*metoda DSH*).

W metodzie DSH wykorzystywane jest promieniowanie rentgenowskie o ściśle określonej długości fali (tzw. *promieniowanie charakterystyczne*). Do jego otrzymania służą filtry rentgenowskie.

**Filtry rentgenowskie są wykonywane z folii metalu, którego liczba atomowa jest o 1 lub 2 niższa od liczby atomowej metalu antykatody lampy rentgenowskiej. Przykładowo, dla powszechnie używanej lampy rentgenowskiej z antykatodą Cu (liczba atomowa 29) stosowany jest filtr Ni (liczba atomowa 28).**

# Podstawy rentgenograficznej analizy fazowej

W rentgenograficznej analizie fazowej wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji (*ugięcia*) promieni rentgenowskich, które zachodzi na elementach struktury ciała krystalicznego. Spełnia więc ono rolę trójwymiarowej siatki dyfrakcyjnej. Zależność kierunków interferencyjnie wzmocnionego promieniowania rentgenowskiego od odległości między płaszczyznami określa równanie Braggów-Wulfa:

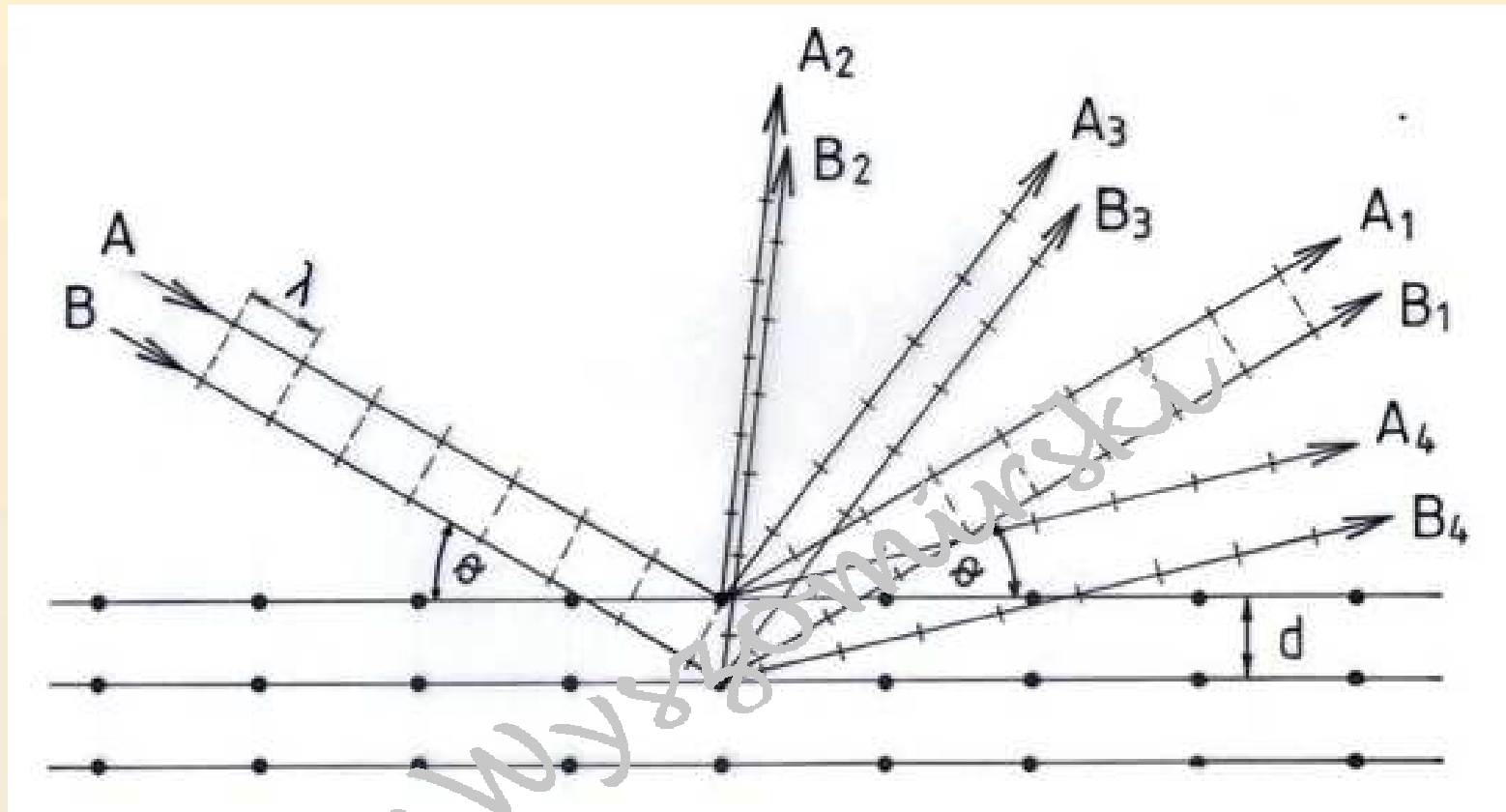
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$$

gdzie:  $d_{hkl}$  - odległość między płaszczyznami sieciowymi,

$\Theta$  - kąt odchyśku stanowiący kąt między kierunkiem wiązki pierwotnej i płaszczyzną preparatu,

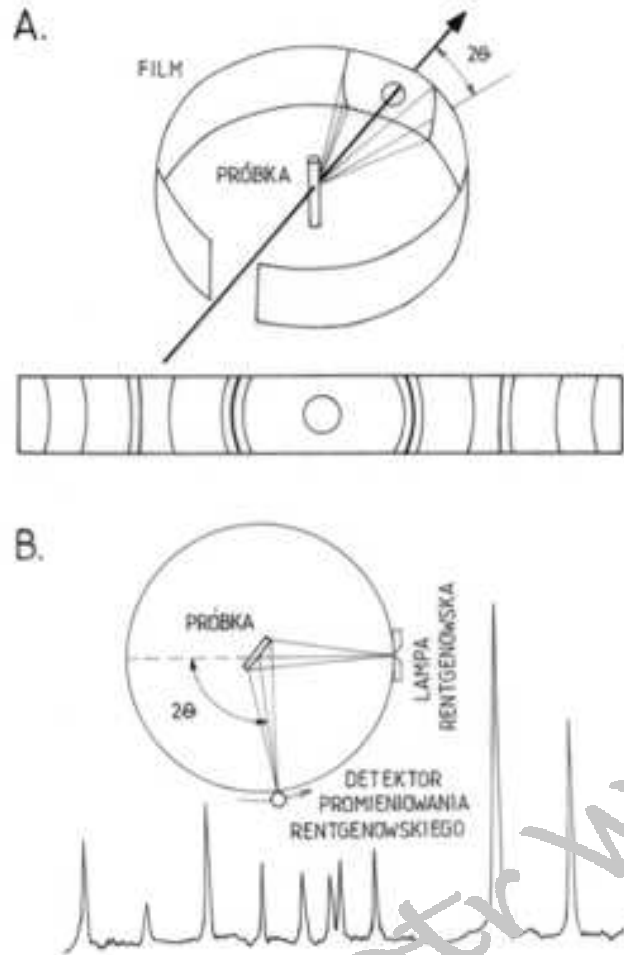
$\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego ( w metodzie DSH jest ono promieniowaniem monochromatycznym),

$n$  - rząd dyfrakcji (kolejne liczby całkowite 1, 2, 3,...)



**Ilustracja zależności między odległością międzypłaszczyznową  $d$ , kątem odbłyску  $\theta$  i długością fali promieniowania rentgenowskiego  $\lambda$  (prawo Braggów-Wulffa)**

Wiązka promieni rentgenowskich ulegająca ugięciu na węzłach sieci przestrzennej i następnie:  
**a** – wzmocnieniu w wyniku interferencji w fazach zgodnych (promienie  $A_1$  i  $B_1$ ),  
**b** – osłabieniu spowodowanym interferencją w fazach niezgodnych (promienie  $A_2$  i  $B_2$ ,  $A_3$  i  $B_3$ ,  $A_4$  i  $B_4$ ). **Jedynie promienie (a) są rejestrowane na rentgenogramach.**



Rejestracja rentgenogramów w metodzie proszkowej DSH z wykorzystaniem detekcji filmowej (A) i licznikowej (B).

Rentgenograficzną analizę fazową metodą proszkową DSH umożliwia aparatura, która zapewnia:

- wytwarzanie monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego (generator, lampa rentgenowska, filtr absorpcyjny wzgl. monochromator krystaliczny),
- rejestrację interferencyjnie wzmocnionego promieniowania rentgenowskiego przy wykorzystaniu detekcji filmowej lub licznikowej z użyciem licznika Geigera-Muellera (*dyfraktometria rentgenowska*).

**Aktualnie najczęściej wykorzystywana jest dyfraktometria rentgenowska, której **zaletami** są m.in.:**

- ✓ łatwość rejestracji refleksów niskokątowych (jest to szczególnie istotne w analizie surowców ilastych),**
- ✓ łatwość pomiaru intensywności refleksu (co jest ważne z punktu widzenia analizy ilościowej),**
- ✓ możliwość analizy profilu linii dyfrakcyjnej (co stanowi podstawę rentgenowskiej metody oznaczania wielkości kryształitów i stopnia uporządkowania substancji słabo krystalicznych).**

**Niedogodnościami** dyfraktometrii rentgenowskiej są:

- potrzeba użycia stosunkowo dużej masy próbki do sporządzenia preparatu,
- niemożność jednoczesnego zarejestrowania pełnego zakresu pomiarowego.



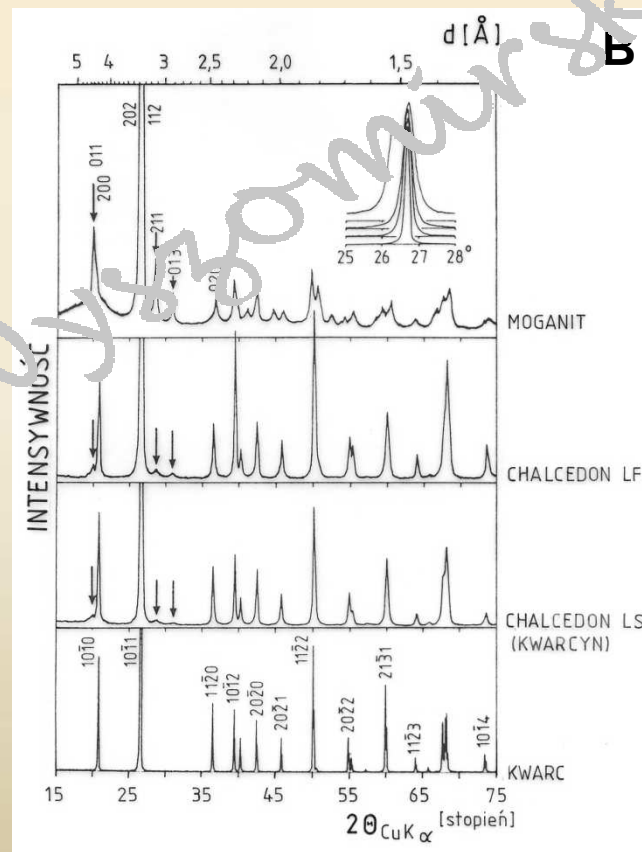
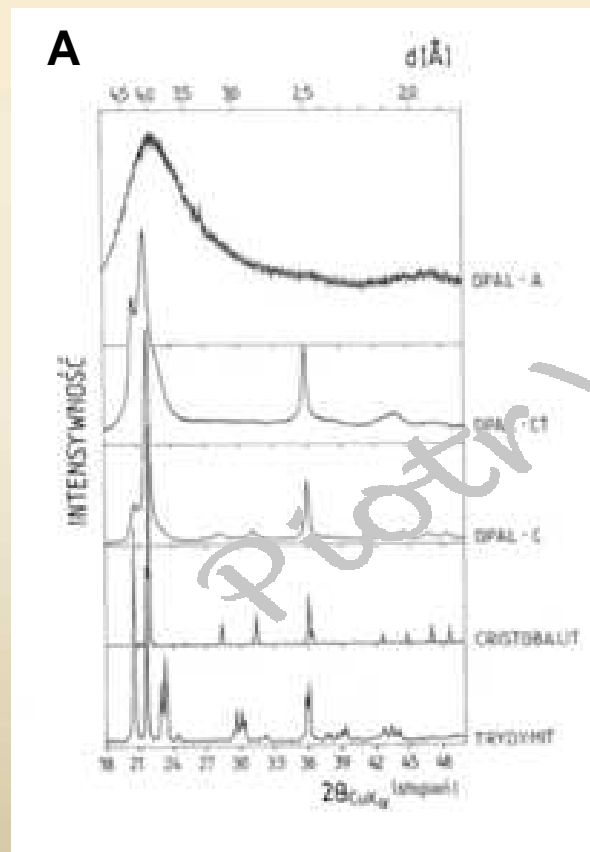
Identyfikację w **jakościowej analizie rentgenograficznej** przeprowadza się dwustopniowo. Polega ona na:

- ✓ stwierdzeniu zgodności wartości  $d$  i  $I$  kilku - najczęściej pięciu - pików dyfrakcyjnych analizowanej próbki z danymi wzorcowymi określonego minerału. Te ostatnie są ujęte w indeksie rentgenowskim (tzw. *klucz rentgenowski*) katalogu, którym się posługujemy. Pozwala to na wstępną identyfikację analizowanego minerału,
- ✓ stwierdzeniu zgodności wszystkich pozostałych pików zarejestrowanych w zakresie pomiarowym z danymi wzorcowymi określonego minerału.

## Progi wykrywalności wybranych faz mineralnych i syntetycznych w ich mieszaninie (Pawloski 1985)

Minerał	Próg wykrywalności [% mas.]	Minerał	Próg wykrywalności [% mas.]
<b>Biotyt</b>	<b>5,0</b>	<b>Klinoptilolit</b>	<b>5,0</b>
<b>Cristobalit</b>	<b>1,0</b>	<b>β kwarc</b>	<b>0,5</b>
<b>Dolomit</b>	<b>0,5</b>	<b>Montmorillonit</b>	<b>5,0</b>
<b>Hornblenda</b>	<b>2,0</b>	<b>Muskowit</b>	<b>3,0</b>
<b>Illit</b>	<b>7,0</b>	<b>Skaleń</b>	<b>2,0</b>
<b>Kalcyt</b>	<b>0,5</b>	<b>Szkło naturalne i techniczne</b>	<b>40,0</b>
<b>Kaolinit</b>	<b>5,0</b>		

Obecność substancji amorficznej charakteryzuje rozmyte pasmo dyfrakcyjne, podczas gdy dla substancji w pełni krystalicznej typowe są ostre piki dyfrakcyjne. Zjawisko to można dobrze prześledzić na przykładzie wybranych faz mineralnych  $\text{SiO}_2$ .



Dyfraktogramy rentgenowskie minerałów grupy  $\text{SiO}_2$  (Flörke i in. 1991):  
**A** – różne odmiany opalu, cristobalit, trydymit,  
**B** – minerały rodziny kwarcu.

Szczególną rolę odgrywa analiza rentgenograficzna w badaniach ceramicznych surowców ilastych, których podstawowe składniki – tj. minerały ilaste – są wybitnie drobnoziarniste. W związku z tym rutynowa, mikroskopowa metoda badania tych surowców często zawodzi, co wymaga stosowania m. in. analizy rentgenograficznej.

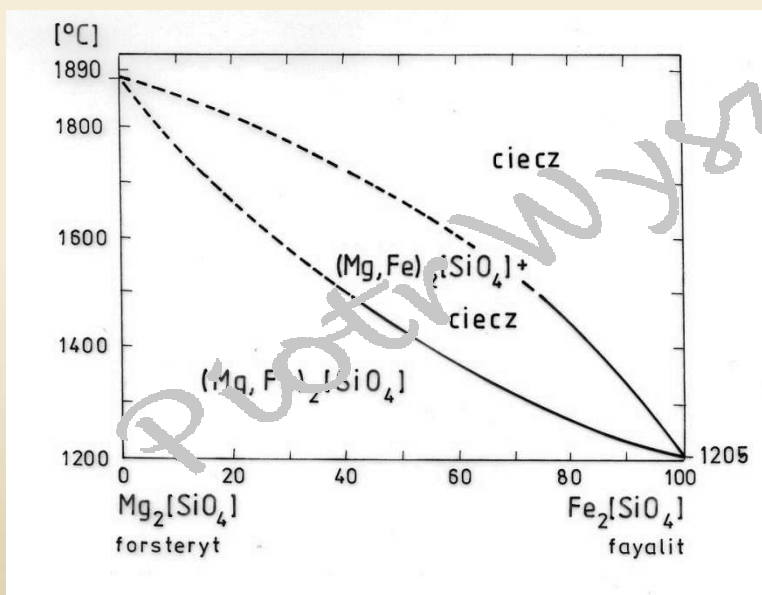
Przybliżone wartości  $d_{001}$  [Å] pierwszego niskokątowego refleksu krzemianów i glinokrzemianów warstwowych (Brindley, Brown 1980)

Grupa minerałów	Próbka analizowana:			
	w stanie powietrno-suchym	po nasyceniu glikolem etylenowym	po prażeniu przez 1 godzinę w:	
			300-350°C	500-600°C
<b>Kaolinitu (z wyjątkiem hydrohaloizytu)</b>	7	7	7	znika
<b>Hydrohaloizyt</b>	10	11	7	znika
<b>Smektyty:</b>				
Smektyt sodowy	12,5	17	10	10
Smektyt wapniowo-magnezowy	15	17	10	10
<b>Wermikulity:</b>				
Na-wermikulit	12,5	14,5	10	10
Ca, Mg-wermikulit	14,5	14,5	10	10
<b>Miki i illit</b>	10	10	10	10
<b>Chloryty:</b>	14	14	14	14
Chloryty pęczniejące	14	16-17	14	14
Chloryty kolapsujące*	14	14	10	10

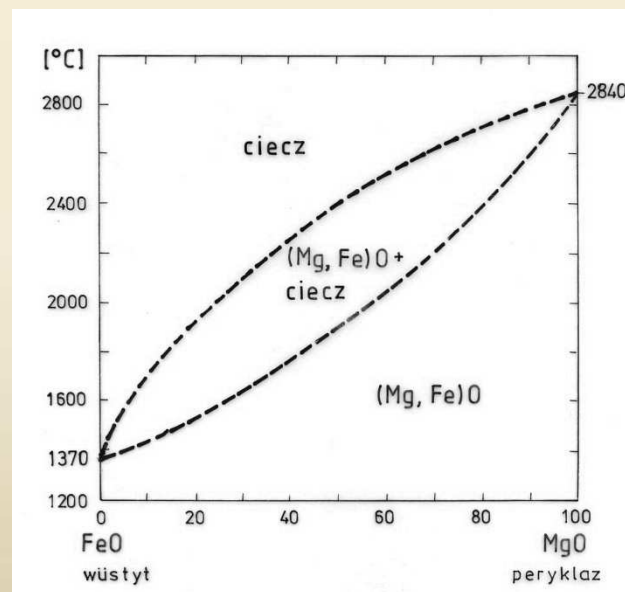
## Analiza rentgenograficzna w badaniach roztworów stałych

W niektórych przypadkach fazy krystaliczne występujące w surowcach mineralnych mają charakter roztworów stałych, zarówno ciągłych jak i nieciągłych. Ich skład chemiczny często wpływa w znacznym stopniu na jakość tych surowców. Klasycznymi przykładami są m.in.:

- roztwór stały forsterytu  $Mg_2[SiO_4]$  i fayalitu  $Fe_2[SiO_4]$  (*oliwiny*),
- roztwór stały peryklazu  $MgO$  i wüstytu  $FeO$  (Rys. 2.5);
- roztwór stały magnezytu  $MgCO_3$  i sydereytu  $FeCO_3$ .



Roztwór stały forsteryt  $Mg_2[SiO_4]$  - fayalit  $Fe_2[SiO_4]$  (*oliwiny*) (wg Levina i in. 1974).



Roztwór stały peryklaz  $MgO$  – wüstyt  $FeO$  (wg Levina i in. 1974).

## Reguła Vegarda

Zmiana parametrów sieciowych komórki elementarej roztworu stałego jest w przybliżeniu funkcją liniową jego składu chemicznego.

W odniesieniu do oliwinów:

✓ Zależność między udziałem cząsteczki fayalitowej (Fa) w oliwinie i parametrami a, b, c jego komórki elementarnej jest następująca:

$$Fa = -3813,808 + 47,799a + 228,233b + 286,890c \pm 2,5\%$$

✓ (Suturin i in. 1971)

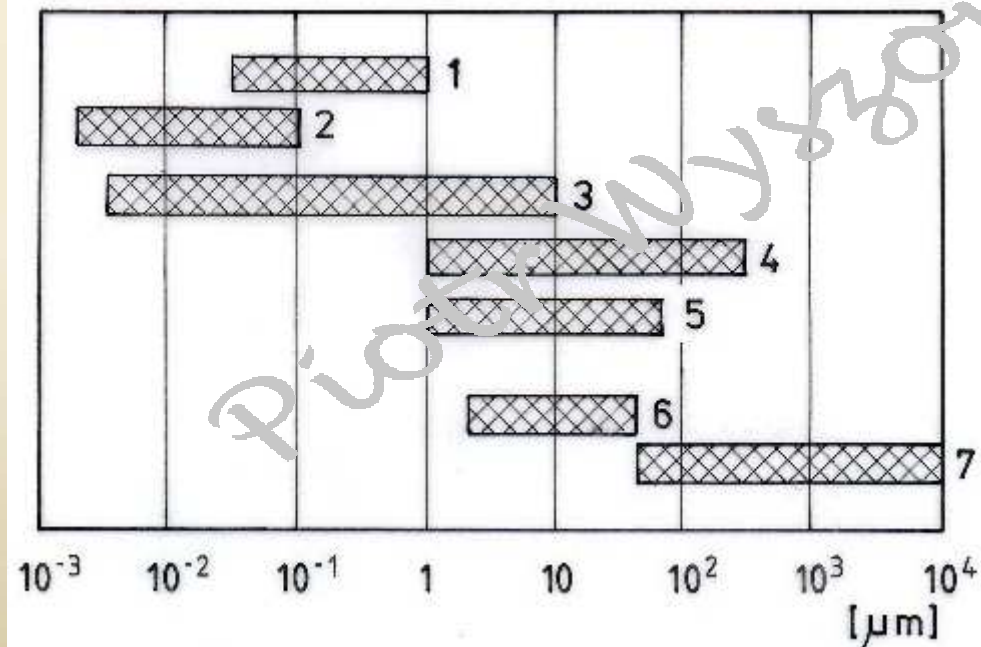
✓ Właściwością wyróżniającą dla oliwinów jest odległość między płaszczyznami sieciowymi (130), która zmienia się liniowo w zależności od składu chemicznego:

$$Fo (\% \text{ mol}) = 4233,91 - 1494,59d_{130} \text{ (Yoder, Sahama 1957)}$$

gdzie:  $d_{130}$  – odległość między płaszczyznami sieciowymi (130) oliwinu, Fo – udział cząsteczki forsterytowej.

## Analiza rentgenograficzna w badaniach wielkości kryształitów

Możliwości metody rentgenograficznej w badaniach wielkości kryształitów istnieją w zakresie od  $0,1 \mu\text{m}$  do  $0,001 \mu\text{m}$  (tj. do  $1 \text{ nm}$ ). W przedziale tym obserwuje się bowiem poszerzenie dyfrakcyjne B refleksów rentgenowskich, które jest uzależnione od wielkości kryształitów D.



Zakres stosowania różnych metod badania uziarnienia.

1 – ultrawirówka, 2 – metoda rentgenograficzna, 3 – mikroskop elektronowy, 4 – mikroskop optyczny, 5 – analiza sedymentacyjna, 6 – mikrosita, 7 – analiza sitowa

**Zależność ta została ustalona przez Scherrera w roku 1918,  
który podał następujący wzór:**

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B}$$

**gdzie:**

**D – pozorna rentgenograficzna wielkość krystalitu [Å],**

**B – poszerzenie dyfrakcyjne stanowiące szerokość maksimum interferencyjnego [radian],**

**K – wielkość stała uzależniona od symetrii krystalitów,**

**$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å],**

**$\theta_B$  – kąt odbysku [stopień].**

**Dla kryształów z układu regularnego wielkość K różni się niewiele od jedności i dla celów praktycznych przyjmuje się, że  $K = 1$ .**