

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 24

rok 1977

**METODY BADANIA SKŁADU
I WŁAŚCIWOŚCI MINERALNYCH
WYSOKODYSPERSYJNYCH SKŁADNIKÓW GLEB**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

24

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

24

LUBOMIR PAVEL, STANISŁAW UZIĄK

METODY BADANIA SKŁADU I WŁAŚCIWOŚCI MINERALNYCH WYSOKODYSPERSYJNYCH SKŁADNIKÓW GLEB

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1977

Komitet Redakcyjny
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował ZYGMUNT ZIEMKA
Redaktor BARBARA SKWARCZYŃSKA

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1977.
Nakład: 400 egz. Objętość: ark. wyd. 4,30, ark. druk. 5,63. Papier
offsetowy kl. III, 70 g, 61 x 86. Oddano do druku 20 X 1977.

WSTĘP

Wiadomo, że cały szereg właściwości gleby, zwłaszcza fizyko-chemicznych, zależy przede wszystkim od zawartości i składu jej najdrobniejszych frakcji, które złożone są głównie ze związków mineralnych i organicznych, a ponadto organomineralnych. Od wielu lat skład i właściwości tych frakcji jest badany w licznych pracowniach, zajmujących się problematyką gleboznawczą. Zaczęto wprowadzać coraz nowsze i bardziej złożone metody, szczególnie do badania mineralnych frakcji ilastych w glebach, wymagające często bardzo skomplikowanej i kosztownej aparatury. Opanowanie wszystkich stosowanych w tym celu metod badawczych przekracza w chwili obecnej możliwości jednego człowieka. Aby zatem uzyskać dobre wyniki konieczna jest współpraca zespołu ludzi, wyspecjalizowanych w poszczególnych metodach.

Opracowanie niniejsze jest przeglądem metod stosowanych wspólnie do badania mineralnej frakcji ilastej gleb. Zawiera ono omówienie zasad poszczególnych metod oraz krytyczną ich ocenę, uwzględniającą zalety, wady, możliwości i zakres ich zastosowania. Może być zatem pomocne dla badaczy początkujących w tej dziedzinie. Podany przegląd i ocena metod badania frakcji ilastych gleb oparte są na materiałach z literatury, a także w dużym stopniu na doświadczeniach własnych.

Miło nam złożyć wyrazy podziękowania za cenne uwagi prof. dr L. Stochowi z AGH w Krakowie i prof. dr A. Waksmundzkemu z UMCS w Lublinie.

PRZYGOTOWANIE GLEB DO ANALIZY MINERALOGICZNEJ I METODY

BADANIA FRAKCJI ILASTEJ

1. Skład frakcji ilastej

Składniki mineralne frakcji ilastej gleb stanowią głównie wtórnie uwodnione Al/Fe/Mg - krzemiany - minerały ilaste - prze-ważnie o budowie warstwowej lub warstwowo-wstęgowej (np. pały-gorskit), krystaliczne i bezpostaciowe tlenki (najczęściej uwo-dnione), ponadto alofany oraz węglany, fosforany, krzemiany, fosfokrzemiany i inne (69,74,157,196).

Cechą charakterystyczną minerałów ilastych w glebach jest bardzo wysoki stopień dyspersji, liczne izomorficzne podstawie-nia w oktaedrycznych i tetraedrycznych warstwach, nieprawidł-ości budowy sieci przestrzennych, przerastanie i naprzemian-legły układ różnych typów pakietów. Właśnie ze względu na zło-żoność, wysoką dyspersję i nieprawidłowości strukturalne, ogra-niczona jest możliwość użycia mikroskopu elektronowego, a metody rentgeno- i elektronograficzne oraz termiczne wymagają specjal-nego dostosowania i dużego doświadczenia przy interpretacji wyników.

2. Metody wydzielania i wstępnego przygotowania frakcji ilastej

Badanie składu mineralnego frakcji ilastej gleb obejmuje dwie podstawowe czynności:

- a) oddzielenie wysokodispersyjnych frakcji od frakcji grub-szych oraz
- b) identyfikacja składników mineralnych frakcji ilastej.

W celu wydzielenia potrzebnej ilości drobnej frakcji z próbek glebowych usuwa się najpierw większość zasorbowanych zasadowych kationów, przy czym w wyniku wzrostu elektrokinetycznego poten-cjału dochodzi do peptyzacji koloidalnych cząstek. Takie prepa-

rowanie próbek glebowych można przeprowadzić różnymi sposobami, przeważnie następującymi:

1. Przez przemywanie próbek 0,05-0,1 n HCl, aż do zaniku reakcji na wapń, a następnie wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na chlor, kiedy cząstki koloidalne w wyniku peptyzacji zaczną przechodzić przez sączek (68). Jej niedostatkim jest jednakże niebezpieczeństwo częściowej hydrolizy glinokrzemianów nasyconych wymiennym H^+ .

2. Przez zastosowanie dializy albo elektrodializy wodnej suspensji próbek.

3. Przez wzajemną wymianę kationów między próbką a H-kationitem w suspensji wodnej (103).

4. Przez peptyzację koloidów bez wypierania wymiennych kationów (naturalnych) w wyniku dodania silnego dyspergatora do wodnej suspensji, np. heksametafosforanu sodu (handlowa nazwa Calgon). Suspensja tak przygotowana jest bardzo stabilna.

5. Peptyzację można przyspieszyć, stosując ultradźwięki (26, 45, 52, 110, 194). Ujemną stroną tego sposobu jest możliwość rozwarstwienia kryształów warstwowych minerałów ilastych, zwłaszcza u łyszczyków, co powoduje pogorszenie równoległej orientacji w sporządzanych do badania preparatach. W próbach zawierających węglany konieczny jest rozkład węglanów wyliczoną ilością HCl albo CH_3COOH (pH = 5).

W próbkach glebowych preparowanych według trzech pierwszych sposobów, przeprowadza się następnie najpełniejszą mechaniczną dezagregację dokładnym rozcieraniem ich do konsystencji kaszkowatej albo prawie ciastowatej (68).

Z wodnej suspensji tak przygotowanej próbki wydziela się potrzebne ilości żądanej drobnej frakcji przez:

- a) dekantację w szerokim naczyniu sedymentacyjnym (68);
- b) zastosowanie przepływowej ultrawirówki, po uprzednim oddzieleniu cząstek grubszych metodą sedymentacyjną (46,189);
- c) wirowanie w probówkach, przy czym czas odwirowywania przy danych obrotach wylicza się ze wzoru Stokesa, przy odpowiedniej względnej sile odśrodkowej (21).

Oddekantowaną albo odwirowaną część z określoną frakcją zakwasza się dodatkiem HCl i zagotowuje krótko (około 5 minut). Drobne skoagulowane frakcje należy potem oddzielić od roztworu wirowaniem i przemyć (w wirówce). Następnie usuwa się z nich większą część substancji organicznej (w próbkach zawierających próchnicę), utleniając za pomocą H_2O_2 (6,89).

Utlenienie H_2O_2 można przeprowadzać w próbce glebowej uprzednio (tzn. przed wydzieleniem drobnych frakcji), co ułatwia wydzielenie tych cząstek z gleb próchnicznych. Wolne uwodnione tlenki żelazowe usuwa się jedną z metod opisanych, np. przez Totha (188), Jeffriesa i Jacksona (189), Aquilera i Jacksona (1), Mackenziego (107), Mitchella i Mackenziego (132), Firsową (53) i innych (126). Usunięcie wolnych półtoratlenków żelaza można też przeprowadzić elektrochemiczną redukcją według Gąta i Gąta (63). W pewnych wypadkach wygodnie jest usunąć też pozostałe amorficzne związki (kwasy krzemowe) traktowaniem próbki 0,5 n NaOH według Fosterowej (56).

Do badań rentgenograficznych nie jest w zasadzie konieczne usuwanie próchnicy i półtoratlenków, zwłaszcza jeśli jest ich we frakcji ilastej mało. Wtórne, fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie żelaza można ewentualnie osłabić filtrem chromowym (umieszczonym przed wejściową szczeliną licznika; 98).

Do niektórych analiz, np. rentgenograficznych, sorpcyjnych,

konieczne jest zachowanie próbki wydzielonych ilów w stanie uwodnionym. W próbkach wysuszonych zachodzi konieczność wtórnego uwodnienia (przebiega ono zwykle dość długo, a dla niektórych trzeba użyć glikolu etylenu) przed przygotowaniem ich do wspomnianych analiz.

Schemat przygotowania próbek glebowych do analiz ilustruje tab. 1 (159).

3. Metody badania frakcji ilastej

Po wydzieleniu i odpowiednim przygotowaniu frakcji ilastej przeprowadza się analizę mineralogiczną. Badanie składu i właściwości mineralnych wysokodispersyjnych składników gleb, a zwłaszcza ilastych ($< 0,001$ mm) frakcji, wymaga użycia kompleksu specjalnych metod analitycznych. Technika analityczna, używana w metalurgii, ceramice, geologii, mineralogii i innych dziedzinach jest z reguły niezbyt przydatna w badaniach minerałów ilastych w glebach, ponieważ frakcje ilaste gleb stanowią mieszaninę krystalicznych i bezpostaciowych substancji mineralnych, organicznych oraz kompleksowych organomineralnych.

Metodyka identyfikacji oraz badania właściwości minerałów ilastych w glebach jest szczególnie ważna we współczesnych badaniach gleboznawczych (rozwinęła się ona poważnie, zwłaszcza w ostatnim trzydziestoleciu). Z tego względu poświęcamy jej większą uwagę, kładąc duży nacisk na nowe metody przygotowywania próbek.

Minerały ilaste w glebach bada się obecnie takimi metodami, jak: rentgenograficzne, termiczne, elektronowe (elektronografia i mikroskopia elektronowa), spektroskopowe, fizykochemiczne, analizy chemiczne.

Przegląd najważniejszych metod badania minerałów ilastych podali między innymi: Sedlecki (167,168), Mackenzie (108,111), Schroeder (165), Jackson (87), Gorbunow (69), Black i inni (21) i Stoch (174). Rozwój metod badawczych w aspekcie historycznym zawarty jest w opracowaniu van der Plasa i van der Reeuwijka (149). Warto też dodać, że istnieje również wiele cennych opracowań bądź monografii dotyczących poszczególnych metod.

METODY RENTGENOGRAFICZNE

Badania rentgenograficzne minerałów ilastych polegają na badaniach strukturalnych, stwierdzeniu strukturalnych nieprawidłowości i na analizie mineralogicznej. Jeśli chodzi o badania minerałów ilastych w glebach, to ograniczają się one najczęściej tylko do analizy mineralogicznej.

1. Rodzaje metod

Z metod rentgenograficznych do celów analizy mineralogicznej ilastych frakcji gleb używa się jedynie tzw. metod proszkowych. Należą do nich:

- a) metoda dyfraktometrii rentgenowskiej (goniometryczna z licznikiem i rejestrującym integratorem);
- b) klasyczna metoda Debye-Scherrera z kamerą cylindryczną;
- c) Bragg-Brentano z półogniskującymi kamerami różnej konstrukcji;
- d) Debye-Scherrera z płaskim filmem;
- e) metody z kamerami ogniskującymi (np. Guiniera, Frevela, Vanda, Wolfa;
- f) metody przy użyciu kamer specjalnie zmodyfikowanych dla minerałów ilastych (np. kamera Mac Evana, Brindleya, Mitchella);

g) metoda Wyckoffa, „asymetryczna” Straumanis-Jevinsza lub Bradley-Jaya.

Większość z tych metod już wyszła z użycia. Obecnie najczęściej stosowana jest metoda dyfraktometryczna - z bezpośrednim zapisem zależności intensywności ugiętego promieniowania od kąta dyfrakcji.

2. Zasada metod

Metoda identyfikacji minerałów w ilastych frakcjach gleb oparta jest na dyfrakcji monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego o znanej długości fali. Zachodzi ona na prawidłowo uporządkowanych i powtarzających się płaszczyznach sieciowych minerału. Do odbicia promieni dochodzi tylko wówczas, kiedy odbijająca płaszczyzna sieciowa jest orientowana do kierunku promienia rentgenowskiego pod takim kątem, aby był spełniony warunek reguły Bragga-Wulffa:

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

gdzie: n - rząd odbicia (1, 2, 3.....),

λ - długość fali użytego promieniowania,

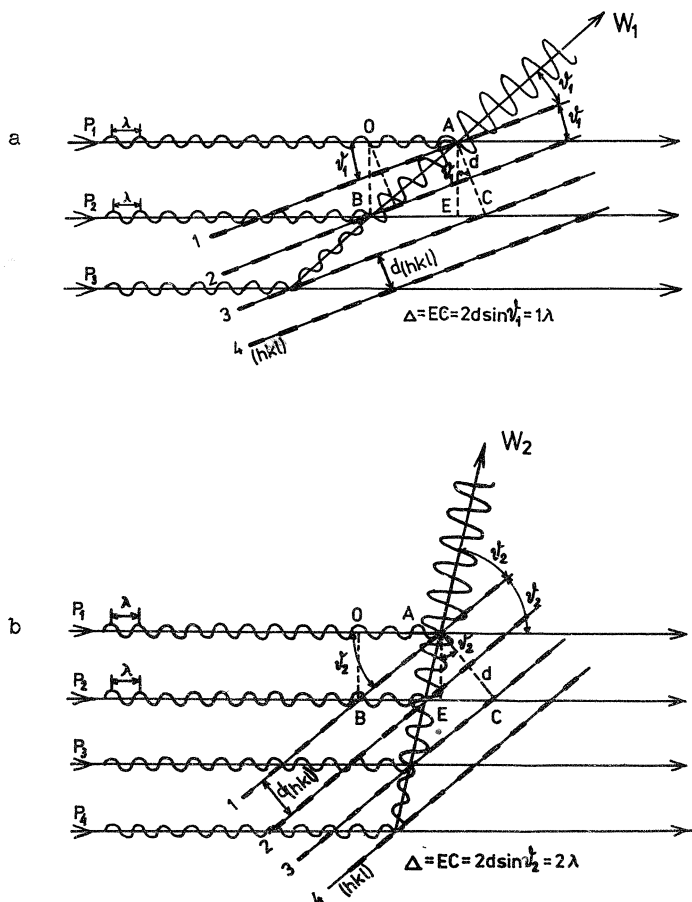
d - odległość płaszczyzn odbijających,

ϑ - kąt odbłyску.

Równanie powyższe definiuje warunki interferencji promieni wychodzących w zgodnej fazie. Tylko w tym przypadku amplituda ich ulega wzmocnieniu i zachodzi odbłyск. Przy innych kątach wzajemnych orientacji promieni rentgenowskich i płaszczyzn sieciowych refleksów brak.

Z równania Bragga-Wulffa można na zasadzie pomiarów kąta odbłyску wyliczyć odległości odbijających płaszczyzn sieciowych. Odległości te są dla poszczególnych minerałów albo grup minera-

łów charakterystyczne, która to cecha umożliwia ich identyfikację. Kąty odbłyску można mierzyć bezpośrednio przy pomocy licznika umieszczonego na goniometrze, ewentualnie zarejestrować je na filmie fotograficznym, znajdującym się w kamerze różnego typu.



Ryc. 1. Interferencyjne odbicie wiązki równoległych promieni rentgenowskich o długości fali λ od systemu płaszczyzn sieciowych (hkl) minerałów; a - odbicie 1-go rzędu, b - odbicie 2-go rzędu (wg Chrobaka, 36; zmodyfikowane)

3. Aparatura i rejestracja wyników

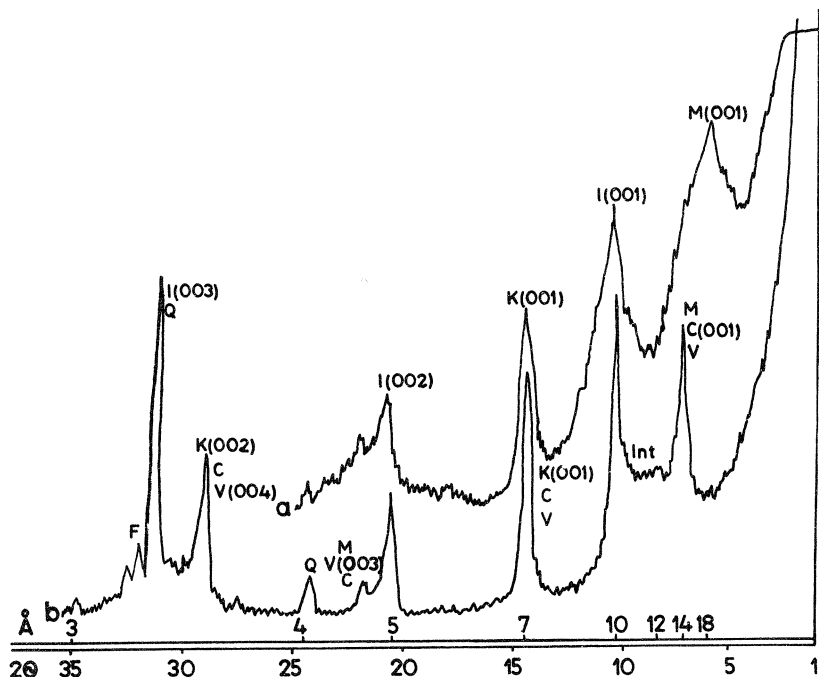
Aparatura do analizy rentgenograficznej składa się z kilku zasadniczych części: 1) źródło promieniowania, 2) część goniometryczna, 3) część pomiarowa.

Źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska, zasilana ze stabilizowanego generatora owysokim napięciu. Najczęściej używa się lamp z ogniskiem liniowym z anodą, która wykonana jest z materiału dającego charakterystyczne promieniowanie o potrzebnej długości fali (przeważnie Cu, niekiedy Cr, Co, Fe, Mo, W). Z promieniowania rentgenowskiego używa się jedynie charakterystycznego promieniowania $K\alpha$, które oddziela się od innego (w tym również i „białego”) przy pomocy odpowiednich filtrów (β -filtr). Niekiedy (rzadko) są również używane monochromatory refleksyjne (monokryształy, np. kwarcu).

Goniometryczna część umożliwia pomiar intensywności promieniowania ugiętego w zależności od kąta przy pomocy licznika (Geigera-Müllera lub częściej proporcjonalnego). Licznik umieszczony jest na ramieniu goniometru, z którym przesuwają się one ze stałą szybkością kątową (najczęściej $0,5^\circ/\text{min.}$). Płaski preparat (na płytce szklanej lub metalowej) jest umieszczony w osi goniometru i obraca się z szybkością kątową o połowę mniejszą od szybkości licznika, aby spełniony był warunek ogniskowania. Zasadę działania goniometru ilustruje ryc. 2.

Częścią pomiarową jest właściwie rejestrujący integrator impulsów. Impulsy z licznika są przetwarzane (tj. formowane, wzmacniane, wyrównywane) a następnie ich częstotliwości mierzy się integratorem elektrycznym na obwodzie RC z właściwie dobraną stałą czasową (τ). Napięcie na obwodzie integracyjnym zapisuje się urządzeniem piszącym, zależnie od kąta odchylenia gonio-

Do pracy z rejestracją filmową używa się prostszej aparatury. Wiązka promieni monochromatycznych przechodzi przez próbkę frakcji ilastej umieszczoną w kapilarze (żelatynowej, ze szkła be-rylowego) albo przez krawędź preparatu sformowanego w postaci klina („sector mount”; 87,89). Promień pierwotny wychodzi z kamery otworem w filmie albo zatrzymany jest specjalną osłoną oło-

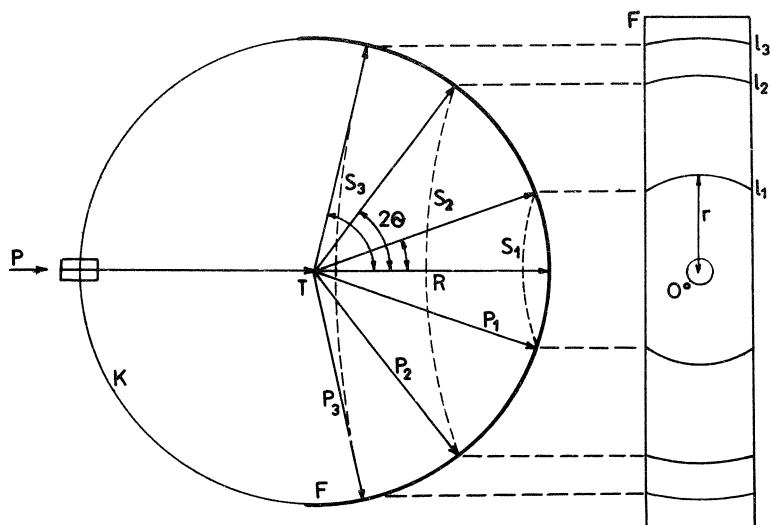


Ryc. 3. Dyfraktogramy frakcji ilastej gleb:

a - frakcja $< 1 \mu$ poziomu C gleby brunatnej z Grabicy (próbka nasycona Ca i glicerolem), b - frakcja $1-0,5 \mu$ poziomu C gleby brunatnej z Łucki (preparat normalny), M, C, V, I, K, Int., F, Q - refleksy minerałów obecnych w badanych glebach (lub mogących występować): montmorillonitu, chlorytu, wermikulitu, illitu, kaolinitu, minerałów o strukturach mieszanych nieregularnie, skaleni, kwarcu

wianą o małej średnicy, która umożliwia rejestrację refleksów o małych kątach, (np. montmorillonitu napęczniałego; 142,167).

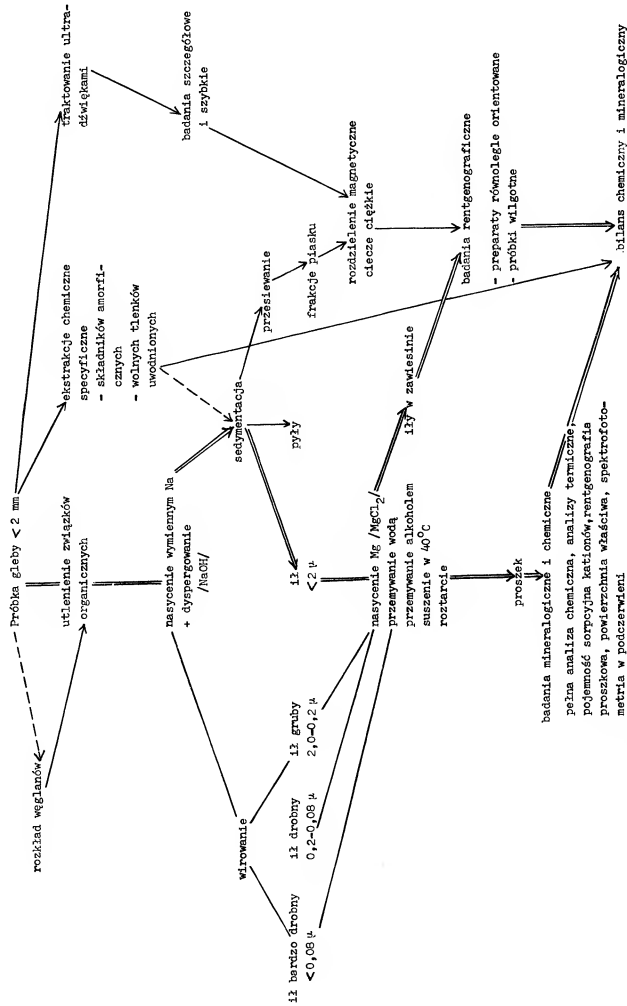
W wyniku naświetlania próbki promieniami X zachodzi na kryształach minerałów ilastych dyfrakcja tych promieni w rezultacie powstaje zbiór stożków dyfrakcyjnych o wspólnej osi, którą stanowi promień pierwotny. Stożki te przecinają cylindryczny film w postaci linii symetrycznie wygiętych (linie debyeowskie; ryc. 4). Odpowiadające sobie pary linii na debyeogramie pochodzą od systemów płaszczyzn sieciowych. Z ich wzajemnej odległości



Ryc. 4. Rejestracja linii dyfrakcyjnych na filmie w kamerze Debye-Scherrera:

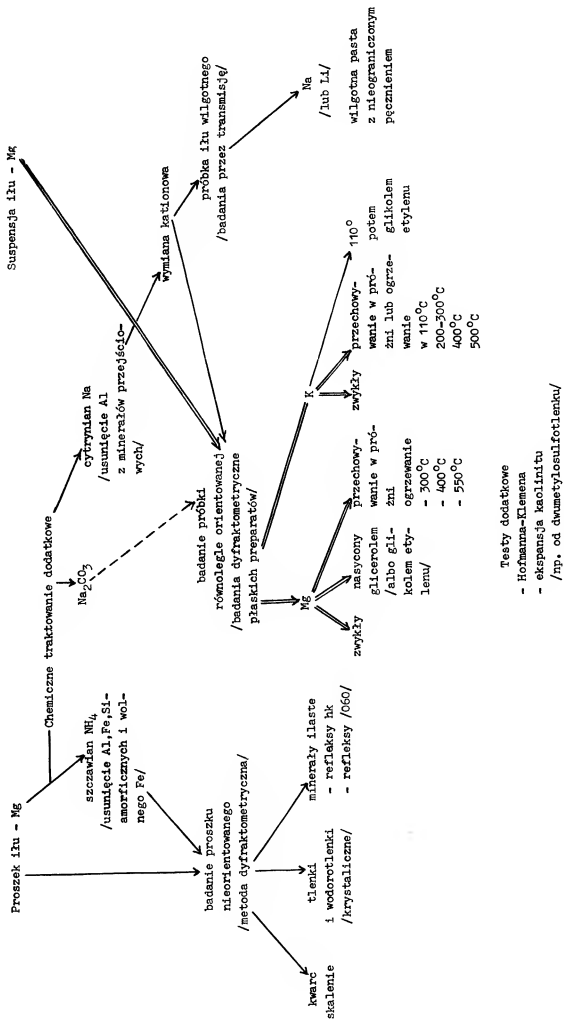
K - ściana kamery, F - film, R - promień kamery, T - próbek badanej próbki, P - promień rentgenowski pierwotny, P_1, P_2, P_3 - promienie rentgenowskie ugięte, 2θ - kąt ugięcia, S_1, S_2, S_3 - stożki dyfrakcyjne, l_1, l_2, l_3 - linie dyfrakcyjne, r - odległość linii dyfrakcyjnej od środka filmu

Tabela 1. Schemat wydziałania frakcji do badania mineralogicznego wg Roberta i Tessiera /159/



/podwójne strzałki wskazują postępowanie stosowane najczęściej./

Tabela 2. Badania próbek przy pomocy rentgenografii wg Roberta i Tessiera /159/



/podwójne strzałki wskazują sposoby przygotowania stosowane najczęściej/

można wyliczyć kąt odbłyску θ , a następnie odległości d_{hkl} . Kąt odbłyску określa się z równania.

$$2r = 2R \arcsin \theta$$

gdzie r - promień odległości między parą symetrycznych odpowiadających sobie linii na debyeogramie,

R - promień filmowego walca,

W praktyce kąty odbłyску wylicza się nie z wzoru (co jest dość uciążliwe) ale przez pomiar średnic ($2r$) pierścieni debyeowskich i pomnożenie otrzymanych wartości przez wyliczoną uprzednio stałą K danej kamery. Znając kąty odbłyску wyszukuje się z odpowiednich tablic (np. Tołkaczewa, 1987) wartości d . Debyeogramy uzyskane na preparatach w kształcie klina (sector mount) są asymetryczne (odległość linii mierzy się od środka, tj. jako promień pierścieni debyeowskich).

4. Przygotowywanie preparatów do ekspozycji

Przed przystąpieniem do badań rentgenograficznych wydzielone uprzednio frakcje ilaste należy poddać specjalnym zabiegom. Każdą wydzieloną frakcję dzieli się na 2 części. Pierwszej z nich używa się do przygotowania preparatu równolegle orientowanego, po uprzednim sorpcyjnym nasyceniu frakcji ilastej magnezem. Po ekspozycji (która nie zawsze jest konieczna), próbkę solwatuje się glicerolem (31,32,48,119), albo glikolem etylenu (28,29,31,43,44) i ponownie eksponuje.

Drugą część nasycy się sorpcyjnie potasem (40,87,102), suspensję nanosi się na płytkę szklaną, suszy w temperaturze pokojowej, a następnie w eksykatorze próżniowym w temp. 65°C . Po eksponowaniu preparatu wypraża się go w temp. 550°C i powtórnie eksponuje.

Nasylenie magnezem, glicerolem lub glikolem etylenu umożliwia identyfikację minerałów pęczniejących. Nasylenie potasem umożliwia rozpoznanie wermikulitu i schlorytyzowanego montmorillonitu. Wyprażenie próbki umożliwia identyfikację minerałów o pakietach dwuwarstwowych.

Niekiedy stosuje się jeszcze specjalne przygotowanie próbek (np. nasylenie litem, amonem, częściowe rozpuszczanie niektórych składników i inne - 8).

Przykładem takim może być między innymi test, według Garcia i Camazano (61), służący do odróżnienia minerałów kaolinowych od chlorytu. Metoda oparta jest na tworzeniu kompleksu kaolinitu z sulfotlenkami dwumetylu. Refleksy minerałów kaolinowych z $7,14 \text{ \AA}$ zmieniają się na $11,8 \text{ \AA}$, u chlorytów (002) zaś pozostaje bez zmian.

Jeszcze innym przykładem jest test Hofmanna i Klemena (84), pozwalający odróżnić montmorillonit od beidelitu. Próbkę nasycy się litem, suszy w ciągu nocy w temp. 300°C , a następnie nasycy glicerolem. Po takim zabiegu montmorillonit traci zdolność pęcznienia (w wyniku migracji litu do wolnych oktaedrycznych przesłzeń). Beidelit natomiast zachowuje zdolność pęcznienia, o czym świadczy refleks $> 17 \text{ \AA}$.

W celu uzyskania silnych podstawowych refleksów oraz usunięcia innych refleksów przygotowuje się preparat, który jest agregatem równolegle ułożonych (orientowanych) cząstek. Można go przygotować dwoma sposobami:

- a) poprzez wolną sedymentację suspensji na płytce,
- b) poprzez przyspieszoną sedymentację w wirówce (87) lub filtrację przez porowatą płytkę ceramiczną (95).

Przy przygotowaniu preparatu bez orientacji równoległej sedy-

mentację frakcji ilastej przeprowadza się w środowisku bezwodnym (np. w acetonie).

W celu uzyskania wzmocnionych refleksów od płaszczyzny (060) poszczególnych minerałów we frakcji ilastej można zastosować równolegle orientowany preparat sporządzony na bardzo cienkiej folii aluminiowej. Preparat ustawia się na dyfraktometrze prostopadle do wiązki pierwotnej (156). Refleks 060 pozwala na odróżnienie minerałów dwuwarstwowych od trójarstwowych, a u tych ostatnich podgrup dioktaedrycznych od tioktaedrycznych.

Jako przykład postępu w sposobach przygotowania próbek może posłużyć schemat podany przez Roberta i Tessiera (159; tab. 2).

5. Interpretacja wyników badań

Identyfikację minerałów glebowych we frakcji ilastej przeprowadza się przez porównanie znalezionych wartości d z uwzględnieniem intensywności I z wartościami podanymi w tablicach rentgenograficznych i przez porównanie z wartościami uzyskanymi na rentgenogramach poszczególnych „czystych” minerałów (4,85,129; tab. 3).

Podstawowe refleksy wartości około $14 \text{ \AA}$ od cząstek ilastych nasyconych magnezem świadczą o obecności montmorillonitu, chlorytu lub wermikulitu. U wermikulitu linia ta zmienia się na $9,3 \text{ \AA}$ po kilkugodzinnym ogrzewaniu w temp. $500-600^{\circ}\text{C}$, u chlorytu prawie się nie zmienia (z reguły wzmacnia się), u montmorillonitu zaś pozostaje bez zmian dopóty, dopóki przy ekspozycji jest stała zawartość wody hydratacyjnej. Po solwatacji próbki w glikolu refleks ten zmienia się u montmorillonitu na $17,0$, w przypadku zaś solwatacji w glicerolu – na $17,7 \text{ \AA}$. U chlorytu refleks z reguły nie zmienia się, u wermikulitu natomiast zwiększa się nieznacznie. Podstawowe refleksy $10 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $5,0 \text{ \AA}$, $3,3 \text{ \AA}$

Tabela 3. Wartości dyfrakcyjne uzyskane od płaszczyzn
(zestawione na podstawie

Rodzaj preparatu	Wartości d (001		
A. Minerale ilaste			
Mg *)	≥ 14(001)		4,7(003)
Mg+gl	18-17(001)	8,8(002)	5,8(003)
K		12-10(001)	6-5(002)
K ₅₅₀		~ 10(001)	5,0(002)
Mg	≥ 14(001)	≥ 7,0(002)	4,7(003)
Mg+gl	≥ 14(001)	≥ 7,0(002)	4,7(003)
K	≥ 14(001)	≥ 7,0(002)	4,7(003)
K ₅₅₀	14(001)	-	4,7(003)
Mg	≥ 14(001)	≥ 7,0(002)	4,7(003)
Mg+gl	≥ 14(001)		
K		~ 10(001)	
K ₅₅₀		~ 10(001)	
Mg		~ 10(001)	5,0(002)
Mg+gl		~ 10(001)	5,0(002)
K		~ 10(001)	5,0(002)
K ₅₅₀		~ 10(001)	5,0(002)
Mg		~ 10(001)	5,0(002)
Mg+gl		11-10(001)	
K		~ 10(001)	
K ₅₅₀		-	-
Mg		7,1(001)	
Mg+gl		7,1(001)	
K		7,1(001)	
K ₅₅₀		-	
B. Minerale nieilaste			
Mg	}	≥ 6,3	
Mg+gl			4,8(002)
K			
K ₅₅₀			

*) Mg - preparat nasycony Mg, powietrznie suchy,
Mg+gl - preparat nasycony Mg i glicerolem,
K - preparat nasycony potasem, powietrznie suchy,
K₅₅₀ - preparat nasycony K i ogrzany do temp. 550°C.

podstawowych minerałów wysokodyspersyjnych
literatury)

i inne) w Å	Minerały
$2,83(005) \geq 1,48(060)$ $4,4(004) \ 3,55(005)$	montmo- rillonit, beidelit, nontronit
$3,50(004) \ 2,83(005) \ 1,53(060)$ $3,50(004) \ 2,83(005)$ $3,50(004) \ 2,83(005)$ $- \ 2,83(005)$	chloryt
$3,55(004) \ 1,53(060) \sim 1,48(060)$ $3,55(004) \ (dioktaed.-1,48,$ $\text{trioktaed.} - 1,53)$	wermikulit
$3,33(003) \ 2,50(004) \neq 1,48(060)$ $3,33(003) \ 2,50(004)$ $3,33(003) \ 2,50(004)$ $3,33(003) \ 2,50(004)$	illit
$3,33(003) \ 1,48(060)$ $-$	hydroha- loizyt
$3,58(002) \ 2,33(003) \ 1,48(060)$ $3,58 \ 2,33$ $3,58 \ 2,33$ $-$	kaolinit
$(K) < 3,21; \geq 3,12(\text{Na})$ $4,3 \ 2,41(004) \ 1,45(060)$ $4,1 \ 2,43 \ 1,65(060)$ $4,2 \ 3,34 \ 1,61$	skalenie gibbsyt getyt kwarc

itd. świadczą o obecności illitu. Nie zmieniają się one też po solwatacji glicerolem. Podstawowe refleksy w granicach $7,0-7,2 \text{ \AA}$ odnoszą się bądź do minerałów kaolinitowego typu, bądź chlorytu (albo i wermikulitu).

U hydrohaloizytu refleksy podstawowe zbliżone do $10,2 \text{ \AA}$ zmieniają się przy dehydratacji (już w niskich temperaturach) na $7,5-7,2 \text{ \AA}$. U hydrobiotytu z mocnym podstawowym refleksem $11,4-12,1 \text{ \AA}$ zmienia się on na $9,5-10,0 \text{ \AA}$ po wyprażeniu w 700°C (przez 24 godz.).

Podstawowe refleksy u tzw. $14 \text{ \AA}$ minerałów po nasyceniu łą potasem zachowują się różnie: u chlorytu i schlorytyzowanego wermikulitu nie zmieniają się, u montmorillonitu dochodzi do zmniejszenia na $12,0-12,8 \text{ \AA}$, u wermikulitu - do około $10 \text{ \AA}$. Po wyprażeniu preparatów refleks $14 \text{ \AA}$ u chlorytu nie zmienia się, natomiast u montmorillonitu i wermikulitu przesuwają się na około $10 \pm 0,1 \text{ \AA}$, pokrywając się z refleksem 001 illitu (Łyszczyków). Podstawowe refleksy kaolinitu ($7,14 \text{ \AA}$ i $3,57 \text{ \AA}$) po wyprażeniu zanikają, a na ich miejscu pojawia się refleks drugiego rzędu chlorytu ($\sim 7,1 \text{ \AA}$).

Minerały dwuskładnikowe o prawidłowym przewarstwieniu się pakietów charakteryzują się słabymi refleksami sumarycznymi (tab. 4). Podstawowe refleksy minerałów dwuskładnikowych z bezładnymi (nieregularnymi) przewarstwieniami pakietów są z reguły słabe i mieszczą się w granicach wartości refleksów obu składników. Często refleksy te mają kształt serii pików, które tworzą niekiedy rodzaj garbu lub plateau. Jako przykład może posłużyć zależność wartości średniego refleksu struktury mieszanej illitu i montmorillonitu od zawartości obu składników (ryc. 5, 195).

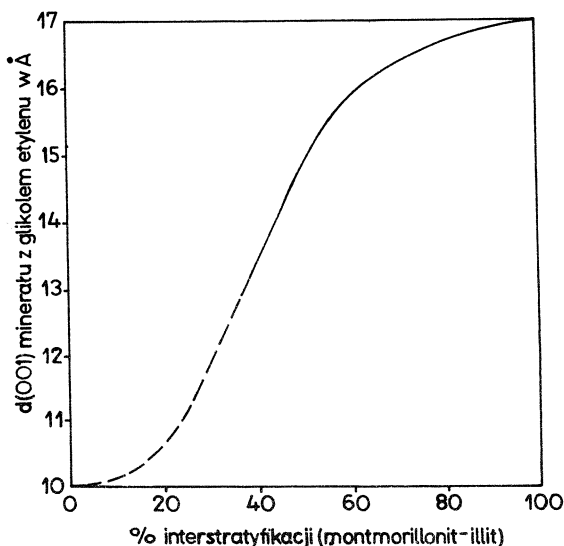
Minerały przejściowe (np. schlorytyzowany montmorillonit,

Tabela 4. Wartości dyfrakcyjne uzyskane od płaszczyzn podstawowych minerałów ilastych ze strukturą mieszanopakietową (zestawione na podstawie literatury)

Rodzaj prepara- ratu	Wartości d (001) w Å		Minerały
	struktury mieszane regularnie	struktury mieszane nieregularnie	
Mg *)	28	14	montmorillonit- chloryt (M - C)
Mg+gl	32	16	
K	26-24	13-12	
K ₅₅₀	24	12	
Mg	28	14	montmorillonit- wermikulit (M - V)
Mg+gl	32	16	
K	22-20	11-10	
K ₅₅₀	20	10	
Mg	28	14	chloryt- wermikulit (C - V)
Mg+gl	28	14	
K	24	12	
K ₅₅₀	24	12	
Mg	24	12	illit- montmorillonit (I - M)
Mg+gl	28	≥ 14	
K	22-20	11-10	
K ₅₅₀	20	10	
Mg	24	12	illit- chloryt (I - C)
Mg+gl	24	12	
K	24	12	
K ₅₅₀	24	12	
Mg	24	12	illit- wermikulit (I - V)
Mg+gl	24	12	
K	20	10	
K ₅₅₀	20	10	

*) Mg - preparat nasycony Mg, powietrznie suchy,
Mg+gl - preparat nasycony Mg i glicerolem,
K - preparat nasycony potasem, powietrznie suchy,
K₅₅₀ - preparat nasycony K i ogrzany do temp. 550°C.

określany też jako „chlorite-montmorillonite intergrade”, schlorytyzowany wermikulit) dają refleksy podstawowe charakteryzujące się tym, że obecność międzypakietowego glinu obniża pęcznienie bądź kurczenie montmorillonitu lub wermikulitu po odpowiednim przygotowaniu próbek do ekspozycji.



Ryc. 5. Wartości $d_{(001)}$ w Å montmorillonitu i illitu warstwowych nieregularnie w zależności od procentowego udziału pakietów obu minerałów (wg Weavera, 196)

Obok podstawowych refleksów (001) szczególne znaczenie ma dla identyfikacji również refleks (060), który u dwuwarstwowych dioktaedrycznych minerałów odpowiada 1,48 Å, a u trójwarstwowych dioktaedrycznych - 1,49-1,52 Å, u trójwarstwowych trioktaedrycznych - 1,52-1,53 Å (30,32,175).

Refleksy zarejestrowane na rentgenogramach frakcji ilastej, a zwłaszcza koloidalnej gleb, są z reguły nieostre i szerokie (na filmie rozmyte). Wiąże się to ze wspomnianą dużą dyspersją minerałów, z nieprawidłowościami w budowie i często występującymi izomorficznymi podstawieniami oraz przewarstwieniami.

Dobłą pomocą przy identyfikacji mineralnych składników frakcji ilastych gleb jest zestawienie najczęściej występujących refleksów (tab. 3). Należy podkreślić, że identyfikacja w sposób pewny może być przeprowadzona najlepiej przy użyciu szeregu metod wzajemnie uzupełniających się. Obok metody rentgenograficznej cennych wyników dostarcza analiza termiczna, ponadto analiza chemiczna i określenie niektórych właściwości sorpcyjnych.

Interpretację wyników badań rentgenograficznych omówiono w wielu pracach (np. 70,72,83,105,158,160,184,192,193,204).

Metodykę rentgenograficznego badania minerałów ilastych opracowali: Brindley i in. (30), Klug i Alexander (97), Sedlecki (168), Jackson (87), Przybora (154), Trzebiatowski i Łukaszewicz (191), Brown i in. (32), Johan i in. (91), Frank-Kamieniecki (58), Torez (183) i inni (7,75,98,202).

METODY TERMICZNE

Metody termiczne są obok metod rentgenograficznych najczęściej używanymi metodami analiz minerałów ilastych, a zwłaszcza w ilastych frakcjach gleb. Mimo niektórych niedogodności i braków stosowane są bardzo często w mineralogii gleb oraz w innych dziedzinach. Pozwalają identyfikować niektóre składniki, które rentgenograficznie jedynie z trudem da się wykryć. Dotyczy to przede wszystkim identyfikacji takich składników ilastych frakcji gleb jak bezpostaciowe uwodnione tlenki (165) i alofany.

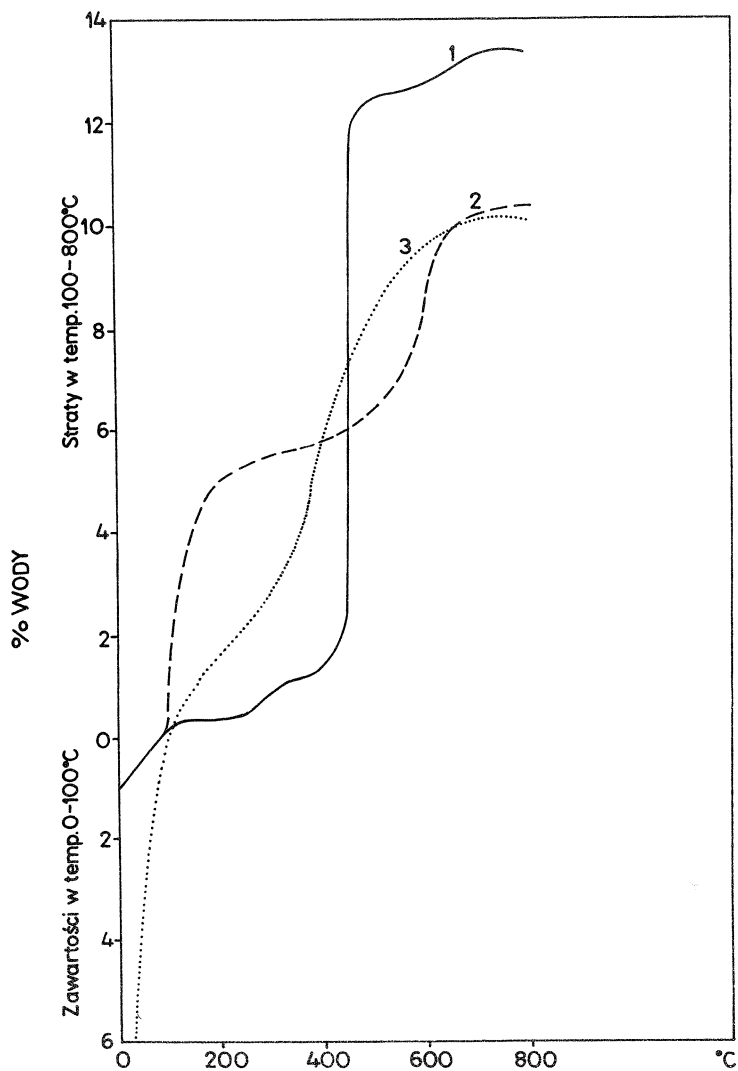
Metody termiczne, których dzisiaj znamy cały szereg, oparte są na stwierdzeniu różnych zmian zachodzących w badanej substancji przy jej ogrzewaniu. Według zasad można je podzielić na kilka grup: 1) metody oparte na pomiarze zmian wagowych substancji pod wpływem zwiększania temperatury, 2) metody oparte na określaniu efektów cieplnych reakcji, zachodzących w substancjach i 3) metody oparte na określaniu zależności niektórych fizycznych właściwości substancji od temperatury.

1. Metody oparte na pomiarze zmian wagowych substancji pod wpływem zwiększania temperatury

Izotermiczna dehydratacja polega na wagowym określaniu straty wody przy zwiększaniu temperatury badanej substancji albo do stałego ciężaru albo przez określony, zawsze jednakowy czas i to regularnie, najczęściej co 50°C (99). Uzyskane krzywe (krzywe dehydratacji) pozwalają na szybkie odczytywanie procentowej straty wody w określonej temperaturze. Są one typowe dla niektórych grup minerałów ilastych i można je używać do ilościowego określania niektórych minerałów ilastych w prostych układach (przykładem może być ryc. 6).

Na uwagę zasługuje również skrócona termiczna dehydratacja, której wyniki można u „czystych” iłów interpretować też ilościowo (185, 186).

Termograwimetria jest metodą opartą na określaniu zależności ciężaru badanej substancji od temperatury w czasie. Używa się do tego termowag rejestrujących lub torsyjnych albo wahadłowych (152, 190), które ważą w sposób ciągły próbkę umieszczoną w piecu. Temperatura w piecu wzrasta równomiernie z szybkością ustaloną z góry, a urządzenie rejestrujące kreśli krzywą „termograwime-



Ryc. 6. Krzywe dehydratacji (wg Jacksona, 87):

1 - kaolinit, 2 - montmorillonit, 3 - frakcja ilasta gleby (z Kalifornii)

tryczną" (krzywą TG). Metoda termograwimetryczna jest wydajniejsza niż analiza termiczna statyczna, a w wypadkach szczególnych dostarcza też wyników ilościowych.

Analizę termograwimetryczną z reguły wykonuje się do temp. 1000°C , często nawet w wyższej, a rejestracja przebiegu zmian ciężaru w zależności od temperatury ilustruje głównie ubytek wody (higroskopowej, hydratacyjnej, hydroksylowej) i CO_2 (z węglanów).

Termograwimetria różniczkowa opiera się na określaniu zależności czasowej zmiany ciężaru badanej substancji od temperatury. Używane urządzenie składa się z przygotowanych do tego rejestrujących termowag, które nagłą zmianę ciężaru zamieniają w impuls elektryczny, powstający np. w solenoidzie na skutek indukcji magnetycznej (48).

Uzyskane termograwimetryczne krzywe różniczkowe (krzywe-DTG) są w pewnym sensie podobne do krzywych DTA. Różnią się od nich tym, że są na nich zarejestrowane tylko reakcje wywołane zmianą ciężaru (109), a brak na nich pików egzotermicznych zmian, charakterystycznych dla krystalizacji. Ponadto nie są też zarejestrowane zmiany przejścia minerałów z jednej odmiany w drugą (np. α -kwarc $\rightleftharpoons$ β -kwarc), które charakteryzuje efekt cieplny, jednak nie wykazują zmian w ciężarze.

2. Metoda oparta na określaniu efektów cieplnych reakcji, przebiegających w badanych substancjach przy zwiększaniu temperatury.

Termiczna analiza różnicowa (DTA) jest najważniejszą i najczęściej używaną z metod termicznych (9,15,21,86,104,115,173,190). Opiera się na pomiarach różnicy między temperaturami w ba-

daney próbce i w substancji nieczynnej termicznie przy równomiernym zwiększaniu temperatury w obu próbkach. Reakcje z efektem cieplnym powodują w badanej substancji albo jej ocieplenie, albo ochłodzenie, zależnie od tego, czy są to reakcje egzo- czy endotermiczne. W ten sposób powstaje na termoparze różnicowej różnica potencjałów proporcjonalna do efektów cieplnych. Jeśli będzie się rejestrować przebieg zmian potencjału w zależności od czasu albo temperatury, to zaznaczą się charakterystyczne piki na krzywej, która nazywa się krzywą termiczną różnicową (krzywą-DTA).

Reakcje endotermiczne, powodujące piki w jednym kierunku na krzywych DTA z ilastych frakcji glebowych, mogą pochodzić od: straty wody okludowanej, straty wody hydratacyjnej, straty wody konstytucyjnej (u minerałów ilastych - grup hydroksylowych) oraz od rozpadu sieci krystalicznej, a także od przemian polimorficznych (β -kwarc $\rightarrow$ α -kwarc).

Reakcje egzotermiczne, powodujące powstawanie wierzchołków w drugim kierunku, pochodzą najczęściej od: 1) krystalizacji bezpostaciowych uwodnionych tlenków (zwłaszcza $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 2) spalania substancji organicznych, 3) od utleniania substancji, które mogą się utleniać w wyższej temperaturze oraz 4) krystalizacji produktów rozpadu sieci krystalicznej.

Minerały ilaste o pakietach dwuwarstwowych wykazują jeden wierzchołek endotermiczny w temp. około 600°C , pochodzący od straty wody hydroksylowej. U haloizytu obserwuje się dodatkowo pik endotermiczny przy temp. około 100°C , co związane jest ze stratą wody międzypakietowej. Minerały omawianej grupy charakteryzuje wierzchołek egzotermiczny poniżej 1000°C . Dla większości minerałów ilastych o pakietach trójwarstwowych charakterystyczne

są trzy wierzchołki endotermiczne. Pierwszy pochodzi od straty wody międzypakietowej (w temp. około 100°C), drugi (w temp. $400-750^{\circ}\text{C}$) wywołany jest przez ubytek grup OH i trzeci (około 900°C) - rozpadem sieci przestrzennej. Po tym ostatnim pojawia się pik egzotermiczny, wywołany syntezą nowych związków powstałych z produktów rozpadu.

Próbka badana i porównawcza (wypalony kaolinit, Al_2O_3 , MgO i inne) bywają umieszczane w tygielku lub tygielkach ceramicznych albo metalowych (197), które można umieszczać w blokach metalowych lub ceramicznych. Daje się je do pieców i poddaje następnie wolnemu i stałemu ogrzewaniu (najczęściej $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$; 167). Równomierne (liniowe) ogrzewanie zapewnia programowy regulator różnej konstrukcji (10, 141, 190).

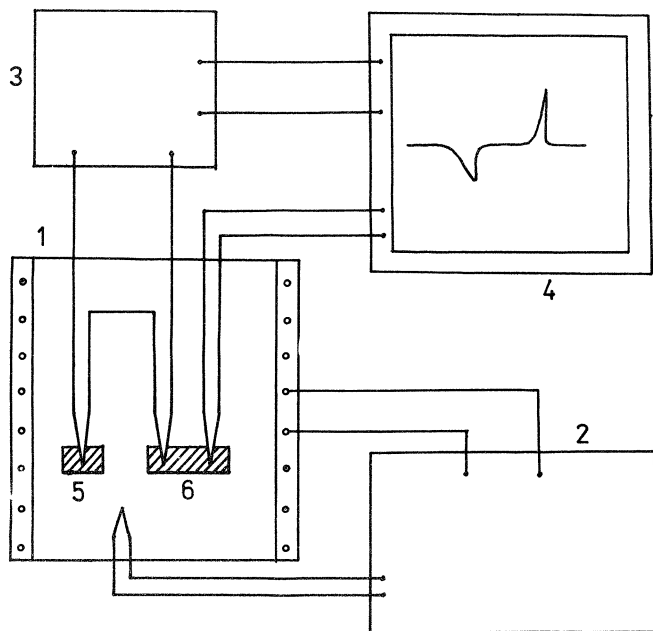
Przy bardziej skomplikowanych urządzeniach używa się automatycznego, elektrycznego sterowania. Są one zestawione albo jako kompensacyjne potencjometryczne regulatory (190), albo jako regulatory ze specjalnym włącznikowym galwanometrem, wyposażonym w ruchomy kontakt. W niektórych aparatach do regulowania stałego gradientu temperatury w bloku służy urządzenie kompensacyjne, kierowane termoparą różnicową.

Rejestrację krzywych-DTA przeprowadza się wieloma sposobami. Różnice temperatur można rejestrować w zależności od czasu, a temperatury reakcji odczytywać z rejestrowanej równocześnie krzywej temperatury (w ZSRR najbardziej rozpowszechnione są pirometry wg Kurnakowa). W niektórych urządzeniach rejestruje się fotograficznie bezpośrednio różnicę temperatur w zależności od temperatury w substancji porównawczej (10). W nowoczesnych urządzeniach zapis przeprowadza się bezpośrednio piórką przy użyciu tzw. koordynatografu (x-y recorder), np. firmy Linseis (RFN).

Schemat aparatury do DTA ilustruje, ryc. 7, a krzywe DTA - ryc. 8.

Inne modyfikacje DTA polegają na zmniejszeniu naważki badanej substancji i porównawczej aż do 0,05-0,02 g i na równoczesnym zwiększeniu szybkości nagrzewania aż do 100°C/min. (190; urządzenie firmy Perkin i Elmer). Przy użyciu mikroanalizatora DTA firmy Setaran (Francja) można analizować próbki o objętości kilku mikrolitrów. Na podstawie DTA można też z czułością do 0,01°C mierzyć entalpię w zakresie od 170 do 1600°C. W ten sposób DTA staje się szybką semimikrometodą.

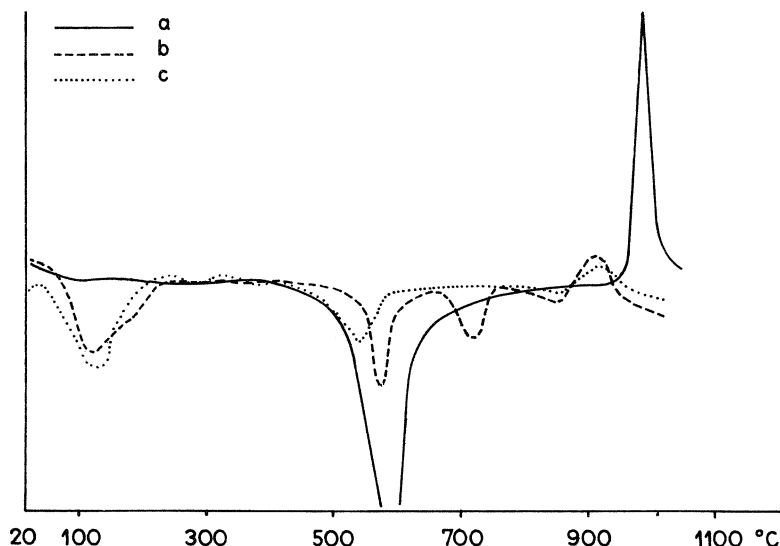
Istnieją oczywiście znaczne trudności z równomiernym ogrzewaniem przy tak dużych szybkościach wzrastania temperatury.



Ryc. 7. Schemat aparatu DTA (wg Stocha, 1974):

- 1-piec, 2-regulator programowy, 3-wzmacniacz, 4-rejes-trator, 5-próbka badana, 6-wzorzec

W niektórych urządzeniach używa się pieca, który po uprzednim podgrzaniu do 500°C , a następnie po włożeniu do niego bloku z próbkami, włącza się na nominalne napięcie (14). Proste urządzenie do szybkiego równomiernego nagrzewania podali Šiške i Proks (176).



Ryc. 8. Krzywe DTA; a-kaolin (Sedlec), b-bentonit (Braniany), c-frakcja ilasta gleby brunatnej

W nowoczesnych urządzeniach do oznaczeń DTA stosuje się małe naważki substancji (do kilkudziesięciu miligramów, umieszczone w osi platynowego pierścienia, który nagrzewany jest indukcyjnie prądem wysokiej częstotliwości. Zaletą tego typu urządzeń jest możliwość stosowania ogrzewania z dowolną szybkością oraz powtarzania analiz jedna po drugiej (bez konieczności wyczekiwania na ostygnięcie pieca, jak w starszych urządzeniach do DTA).

Na uwagę zasługuje również DTA minerałów ilastych, preparowanych niektórymi substancjami organicznymi (3,35).

Mackenzie i Farquharson (106) polecają na podstawie doświadczeń, zebranych z różnych laboratoriów termicznych, standaryzację niektórych warunków pracy przy DTA: szybkość wzrastania temperatury $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min.}$, jednakowe w miarę możliwości preparowanie próbki przed analizą przez zostawienie jej nad nasyconym roztworem $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$ przynajmniej na okres 4 dni.

Na temat metody DTA opublikowano szereg opracowań (np. Eliaś i in., 47; Smothers i Yao Chiang, 171). Dużo doświadczeń i udoskonaleń zebranych w zbiorze „Trudy pierwszego sowieszczanija po termografii” (190).

3. Metody oparte na określaniu zależności niektórych fizycznych właściwości substancji od temperatury.

Do nich należą metody określające zależność objętości, elektrycznego przewodnictwa, stałej dielektrycznej, magnetycznej podatności wiskozy, objętości lub ciśnienia powstających płynów i/lub par. Te metody używane są głównie w celu uzupełnienia wyników DTA.

Przegląd termicznych metod podał Mackenzie (112, 116, 117), Błażek (24), Iwanowa i in. (86).

METODY ELEKTRONOWE

1. Elektronografia

Inna nazwa to analiza elektronograficzna (16, 21, 62, 69, 146, 147, 167, 205, 206, 207). Jest metodą opartą na dyfrakcji elektronów o zwiększonej szybkości na płaszczyznach sieciowych substancji krystalicznych. Wykorzystuje ona falowy charakter elektronów,

przy czym długość fali elektronów można obliczyć z wzoru:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \text{ \AA} \quad \text{albo} \quad \lambda = \frac{12,255}{V} \text{ \AA}$$

gdzie: λ - długość fali w $\text{\AA}$, h - stała Plancka, m - masa elektronu, v - szybkość elektronu, V - napięcie między katodą a anodą

Podstawiając wyliczoną długość fali λ do formuły Bragga-Wulffa:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \vartheta$$

można wyliczyć odległość d płaszczyzn sieciowych. Kąt ϑ wylicza się (podobnie jak przy rentgenogramach przygotowanych metodą proszkową Debye-Scherrera z płaskim preparatem i filmem) ze zmierzonych średnic dyfrakcyjnych $2r$ i ze znanej odległości preparatu od fluorescencyjnego ekranu L wg wzoru:

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta = \frac{r}{L}$$

Ponieważ chodzi o bardzo małe kąty, gdzie stosunkowo dokładnie

$$\sin \vartheta = \operatorname{tg} \vartheta$$

można wartość d wyliczyć bezpośrednio ze wzoru:

$$d = \frac{L \cdot \lambda}{r}$$

gdzie: L - odległość preparatu od ekranu lub filmu,

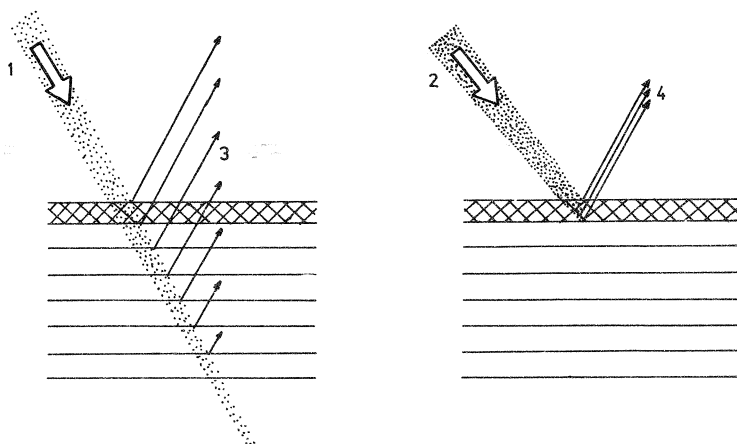
r - odległość mierzonego refleksu centralnego.

Wielkość iloczynu $L\lambda$ ustala się dla danych warunków z dyfraktoqramu substancji o znanej strukturze z wyżej podanego wzoru wg postaci:

$$l \cdot \lambda = d \cdot r$$

gdzie d wylicza się ze stałej sieci, a r - z pomiaru dyfraktoqramu.

Elektronowe metody dyfrakcyjne do badań minerałów ilastych opracowali głównie Pinsker (146,147) i Zwjagin (205,206). Główne zalety w porównaniu z dyfrakcją promieni rentgenowskich polegają: na krótkim czasie ekspozycji i na możliwości badania struktury krystalicznej cząstek bardzo małych (które według badań rentgenograficznych wydają się amorficzne), a zwłaszcza powierzchniowych powłok (co zależy od małej przenikliwości promienia elektronowego i od bardzo małej długości fali; ryc. 9).



Ryc. 9. Porównanie dyfrakcji promieni rentgenowskich i elektronowych (wg Kittricka, 21):

1-promień rentgenowski, 2-promień elektronowy, 3-promienie rentgenowskie ugięte, 4-promienie elektronowe ugięte.

Należy dodać, że większe mikroskopy elektronowe mają zreguły urządzenia dodatkowe, pozwalające na wykonywanie analiz tą metodą.

2. Mikroskopia elektronowa (TEM, SEM)

Mikroskopia elektronowa jako metoda mikromorfologiczna ma duże znaczenie przy wyjaśnianiu struktury i identyfikacji „czystych” minerałów ilastych (16,19,69,73,167). Użycie jej do iden-

tyfikacji glebowych minerałów ilastych jest według naszego zdania ograniczone z uwagi na strukturalne nieprawidłowości, przewarstwienia i niedokładności ograniczających płaszczyzn.

Tym niemniej w przypadku niektórych minerałów może omawiana metoda okazać się bardzo przydatna jako uzupełniająca wyniki badań uzyskane przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Przykładem tego mogą być dobrze wykształcone, heksagonalne kryształy kaolinitu glebowego i mik, następnie blaszki haloizytu zwinięte w kształcie rurek, włókna minerałów o strukturze warstwowo-wstęgowej, jak sepiolit, a zwłaszcza występujący często w glebach strefy aridowej - pałygorskit (nazywany też attapulgitem). Ważna grupa minerałów z grupy smektytów (zwłaszcza montmorillonity i chloryty), jako silnie zdyspergowane i o nieprawidłowych kształtach, są bardzo trudne do zidentyfikowania.

W ostatnich latach mikroskop elektronowy transmisyjny (TEM) jest w badaniach koloidów glebowych stopniowo wypierany przez mikroskop analizujący, zwany skaningowym (SEM; 25,27). W odróżnieniu od mikroskopu elektronowego transmisyjnego powiększony obraz nie powstaje od razu ale jest kreślony stopniowo po oddzielnych równoległych liniach z równoczesnym ogniskowaniem na nierównych powierzchniach, powleczonego złotem badanego preparatu. W rezultacie uzyskuje się obraz plastyczny, jakby trójwymiarowy. Zwykle mikroskop skaningowy jest budowany tak, aby można było przy pomocy urządzeń dodatkowych wykorzystać go, między innymi, jako analizator elektronowy.

Załączona ryc. 12 ilustruje możliwości uzyskania różnorodnych informacji dzięki zastosowaniu mikroskopu analizującego z wyposażeniem uzupełniającym (151), a ryc. 13 - wygląd ogólny nowoczesnego urządzenia.

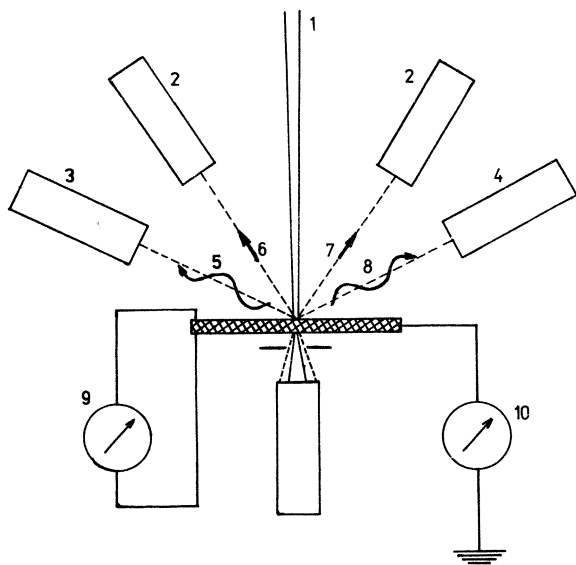


Ryc. 10. Mieszanina kaolinitu i haloizytu (w ile z Unanova): zdjęcie wykonane pod mikroskopem elektronowym transmisyjnym (TEM) firmy Tesla, pow. 5 000 x, autor - V. Sirovy (VURV, Praha-Ruzyně)

Wielkim ułatwieniem przy posługiwaniu się mikroskopem analitycznym jest to, że nie trzeba przygotowywać bardzo cienkich preparatów z frakcji ilastej gleb (jak w przypadku pracy z TEM), ale można badać całą próbkę glebową albo szlify lub przekroje agregatów.



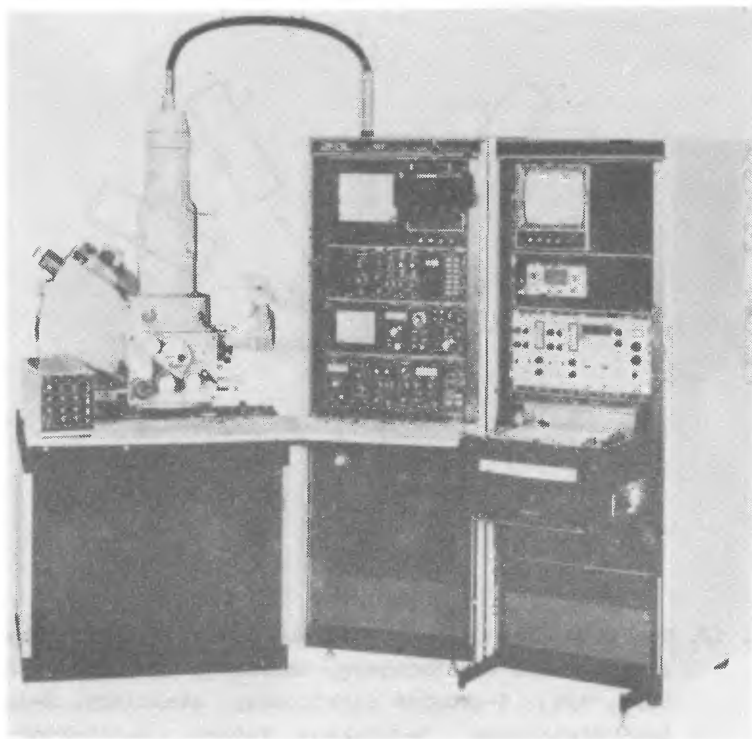
Ryc. 11. Pałygorskit z Zagros (Irak); zdjęcie wykonane pod mikroskopem elektronowym analizującym (SEM) firmy Stereoscan, pow. 10 400 x, próbka pozłacana, autor - Vaněk (VUM, Praha-Zbraslav)



Ryc. 12. Schemat obrazujący typy informacji które można uzyskać z mikroskopu elektronowego analizującego (SEM, wg Princena, 151); 1-promień elektronowy atakujący, 2-detektor elektronów, 3-detektor fotonu, 4-detektor promieni X, 5-luminescencja katodowa, 6-elektrony odbite, 7-elektrony wtórne, 8-promienie X, 9-siła elektromotoryczna, 10-elektrony absorbowane

SPEKTROFOTOMETRIA W PODCZERWIENI

Jest ona jedną z nowszych optycznych metod badania minerałów ilastych. Spektra absorpcyjne minerałów ilastych w zakresie podczerwonym widma wykazują pasma, odpowiadające maksymalnej absorpcji promieni o pewnej energii (a zatem i liczbie falowej). Położenie tych pasm (absorpcyjnych maksimów) w spektrum zależy od liczby, rodzaju i konfiguracji atomów w drobinach oraz wiązań (np. hydroksylowych), które ulegają rezonansowo do częstotliwości zaabsorbowanego promienia.



Ryc. 13. Mikroskop analizujący z mikroanalizatorem elektronowym firmy Jeol (Japonia)

Spektrofotometria w podczerwieni stanowi cenne uzupełnienie metod rentgenograficznych w badaniach strukturalnych. Widma absorpcyjne w podczerwieni są cechą stałą danego minerału. Dzięki temu mogą one być wykorzystane w analizie fazowej. Skład fazowy określa się przez porównanie widma próbki badanej z widmem minerałów wzorcowych. Badania mineralogiczne prowadzi się zwykle w zakresie podczerwieni podstawowej, tj. $2,5\text{--}50\ \mu$ ($200\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$).

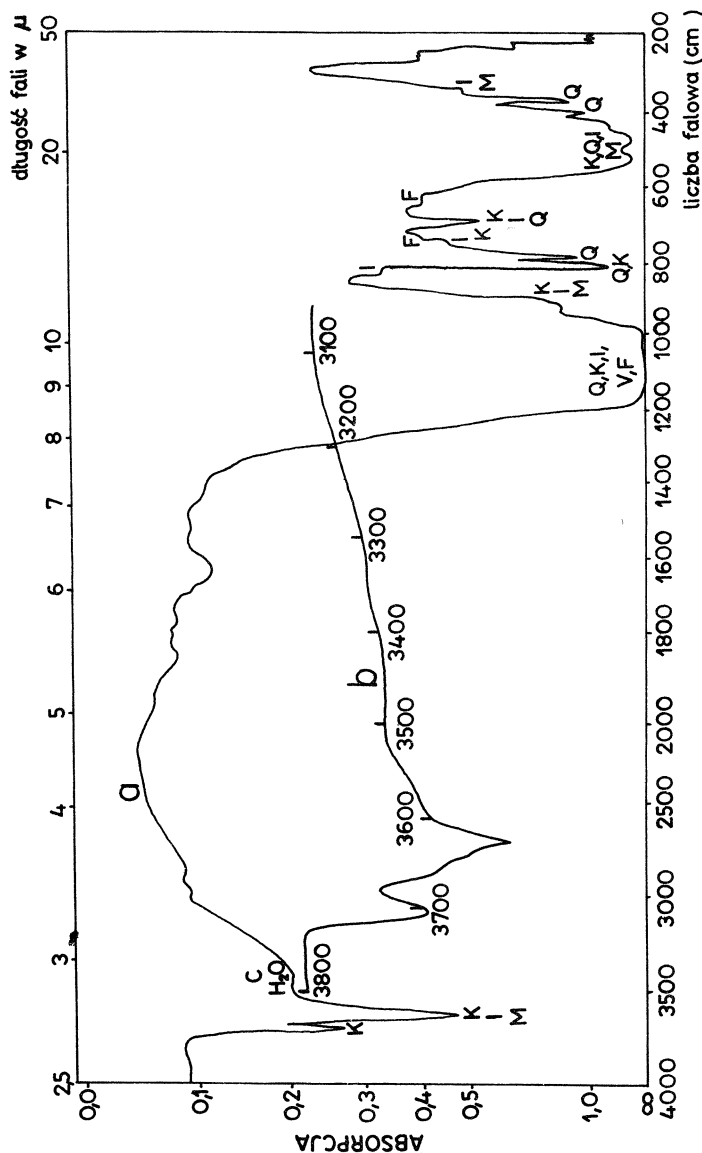
Minerały warstwowe krzemianowe wykazują dwa charakterystyczne zakresy widma, a mianowicie: $400\text{--}1200\ \text{cm}^{-1}$ oraz $3000\text{--}3850\ \text{cm}^{-1}$. W pierwszym zakresie występują silne pasma drgań od wiązań Si-O

warstwy tetraedrycznej i kilka słabszych pasm, pochodzących od warstwy oktaedrycznej. W zakresie widma $3000-3850\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się drgania rozciągające wiązań O-H, które pochodzą od grup hydroksylowych oraz drobin wody. Warto dodać, że woda międzypakietowa (która występuje w wielu minerałach) charakteryzuje się szerokim pasmem z maksimum około 3400 cm^{-1} , przy czym jego intensywność i kształt zależy od rodzaju kationów wymiennych.

Spektrofotometria w podczerwieni może być użyta do identyfikacji minerałów grupy kaolinowej (charakterystyczne pasma kaolinitu, np. 3697 cm^{-1} i 3620 cm^{-1}), kwarcu (również ilościowo; np. pasma 780 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 380 cm^{-1}), skaleni (np. 650 cm^{-1}), glaukonitu, wodorotlenków glinu, illitu (np. 830 cm^{-1}). Wymieniona metoda nie nadaje się do oznaczeń wermikulitu, alofanów. Bardzo trudna jest ocena występowania smektyków (absorpcyjne pasma są wspólne dla smektytów i illitu) oraz dla chlorytów (wspólne pasma dla chlorytu i wody).

Badania przeprowadza się na spektrofotometrach pracujących w zakresie $200-4000\text{ cm}^{-1}$. Źródłem promieniowania podczerwonego może być między innymi rozżarzony pręt silitowy. Widmo jest rejestrowane automatycznie na papierze (ryc. 14). Przedstawia ono absorpcję lub przepuszczalność promieniowania przez badaną substancję (wyrażoną np. w procentach) jako funkcję długości fali promienia podczerwonego (w μ) lub liczby falowej (w cm^{-1}).

Preparaty do badań można sporządzać kilkoma sposobami. W badaniach strukturalnych stosuje się przeważnie mieszaninę proszku badanej substancji z KBr (2 mg + około 300 mg), z których sporządza się pod ciśnieniem około 300 kg/cm^2 pastylki. Próbką badana musi być uprzednio wysuszona dokładnie w temp. 110 lub 150°C .



Ryc. 14. Widmo absorpcyjne w podczerwieni frakcji ilastej (2-0,5 μ) poziomu A₁ czarnoziemiu (zPikulic): a - widmo w zakresie 4000-200 cm^{-1} , b - fragment widma rozciągniętego w zakresie 3800-3100 cm^{-1} , K, I, M, C, V, F, Q - pasma absorpcyjne minerałów: kaolinitu, illitu, montmorillonitu, chloritu, wermikulitu, skaleniu, kwarcu

Oprócz omówionej techniki transmisyjnej stosuje się również badanie widma promieniowania podczerwonego odbitego od powierzchni kryształów (widma refleksyjne). Spektrofotometria refleksyjna w badaniach minerałów ilastych nie znalazła narazie szerszego zastosowania (66).

Do badania struktur minerałów ilastych zastosował absorpcyjne spektra w podczerwieni Beutelspacher (17,18). Porównywał on między sobą spektra minerałów ilastych i zestarzałych żeli kwasu krzemowego oraz uwodnionych półtoratlenków. W ostatnich latach wiele prac w zakresie spektrofotometrii w podczerwieni wykonali Farmeri Russel (50,66) oraz szereg innych autorów (101). Związęłą ocenę tej metody podał Mackenzie (111). Szczególnie cenną pozycję stanowi monografia pod red. Farmera (51).

METODY FIZYKOCHEMICZNE

Można tu zaliczyć następujące grupy metod: 1) koloidalnej chemii, 2) elektrochemiczne (miareczkowanie), 3) adsorpcji barwników (tzw. barwienie), 4) określenia sorpcji gazów i płynów.

1. Metody koloidalnej chemii

Do pierwszej grupy metod należy technika swobodnej elektroforezy w U-rurce, używana powszechnie w analizie i badaniu białek i zastosowana do oznaczania minerałów ilastych przez Beaversa i Marshalla (13). Dzięki tej metodzie autorzy stwierdzili, że można oddzielić z mieszaniny montmorillonit od kaolinitu przez selektywną koagulację skrobią. Buzagh i Szepesi (33) badali warunki koagulacji dodatków towarzyszących montmorillonitowi (kwasu krzemowego, kaolinitu, illitu, beidelitu) i opracowali metodę ilościowego określania w bentonitach montmorillonitowi.

nit, opartą na jego koloidalno-chemicznych właściwościach. Metodę elektroforezy a ponadto elektrochromatografii bibułowej stosowali inni autorzy (42,118,122,140).

2. Metody elektrochemiczne (miareczkowanie)

Pewnych informacji o właściwościach i składzie mineralogicznym drobnych frakcji glebowych dostarczają metody miareczkowe.

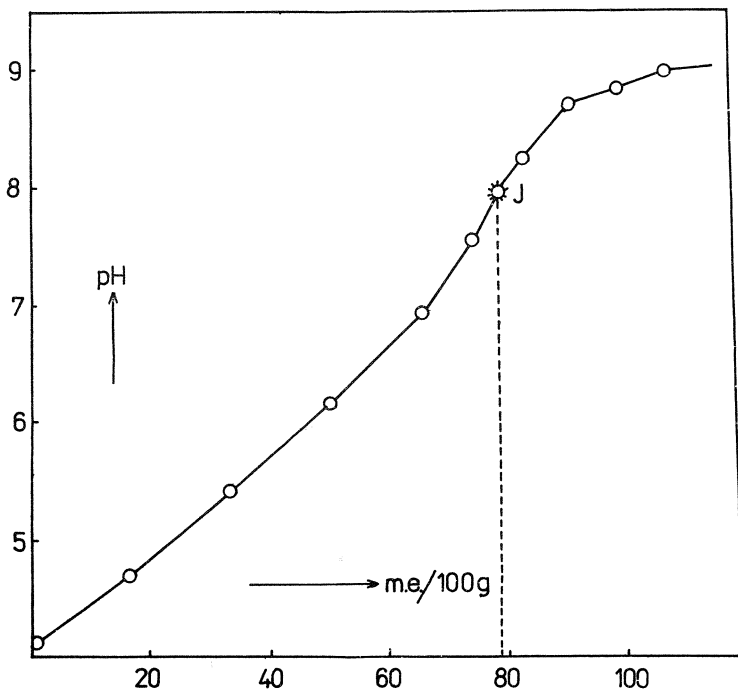
Miareczkowania potencjometrycznego można użyć przy określaniu przebiegu sorpcji kationów przez H-ił w zależności od ich koncentracji albo od koncentracji jonów wodorowych w układzie (161). Metoda ta może dać informacje o możliwości dysocjowania jonów wodorowych z H-iłu (134), a także o mineralogicznym składzie frakcji ilastej gleb (161). Łącznie z miareczkowaniem konduktometrycznym można jej użyć do określania jonów wodorowych i glinu, sorbowanych przez H-, Al- lub H-Al-ił (80).

Krzywe miareczkowania konduktometrycznego koloidalnych układów glebowych mają ostrzejsze i wyraźniejsze załamania. Dlatego też położenie ich można bardziej dokładnie określić niż położenie punktów infleksyjnych na krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Z tego względu wygodne jest używanie miareczkowania konduktometrycznego do określania pojemności sorpcyjnej gleby lub próchnicy (163), albo frakcji ilastej (11).

Obok specyficznych braków obie te metody charakteryzuje niedociągnięcie wspólne, ujawniające się przy badaniu koloidów glebowych. Polega ono na tym, że cząstki koloidalne adsorbują się na elektrodach, a ponadto może dojść do wzajemnego oddziaływania między elektrodami a badanymi układami koloidalnymi (polaryzacja, dezaktywacja, korozja elektrod i efekty membranowe).

Niedogodności tej nie ma jedna z nowszych metod elektrome-

trycznych -miareczkowanie oscylometryczne (23,49,77,155). Używa się jej ostatnio dość często do miareczkowania neutralizacyjnego i strącającego w wodnym i niewodnym środowisku (5,22,92,131), do miareczkowania chelatometrycznego (153) i w innych przypadkach



Ryc. 15. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego H-ilastej frakcji gleby brunatnej (Tuchotice)

(198). Przy badaniach układów koloidalnych, zbliżonych do gleby użyto miareczkowania oscylometrycznego do badania desorpcji wodoru i glinu z minerałów ilastych (103).

Główną zaletą miareczkowania oscylometrycznego jest umieszczenie elektrod na zewnątrz naczynia do miareczkowania. Dzięki

temu materiał, z którego są sporządzone elektrody, nie wywiera wpływu na miareczkowany płyn i nie trzeba czyścić elektrod.

3. Metody adsorpcji barwników (barwienia)

Adsorpcja barwników przez materiał ilasty była stosowana już w najstarszych metodach do charakterystyki całkowitej ilości iłu lub wielkości aktywnej powierzchni sorbującej. Metody te oparte były na kolorymetrycznym określaniu zdolności adsorpcyjnej minerałów ilastych.

Większość obiektywnych metod barwienia opiera się na stwierdzeniu zmian optycznych w roztworach barwników, które spowodowane są dodaniem iłu. Zmiany te określa się reflektometrycznie albo kolorymetrycznie spektrofotometrem. Są one zależne od typu minerału (170,199).

Subiektywne metody barwienia przedstawiają najszybsze metody identyfikacyjne dla celów geologii stratygraficznej skał osadowych. Należy tu, np. metoda identyfikacji z błękitem metylenowym (200), ulepszona przez Szukewicza (177), metoda z chryzoidyną i inne. W ZSRR opracowano szereg tego typu metod.

Wiele uwagi poświęcono tzw. reakcji benzydynowej z montmorillonitem i jej mechanizmowi (82). Błękitne zabarwienie, powstające przy traktowaniu montmorillonitu benzydyną, nie jest dla niego ściśle specyficzne, jak to wykazały niektóre późniejsze prace.

Metody barwienia, ogólnie biorąc, mogą być pomocne w litogenicznych i stratygraficznych badaniach polowych, natomiast zastosowanie ich do badania składu mineralogicznego frakcji ilastych w glebach jest problematyczne. Musiałyby być bowiem odpowiednio zmodyfikowane, tak aby zwiększona była ich dokładność.

Tabela 5. Rozpoznawanie minerałów ilastych na podstawie zabarwienia wg Wiedieniewej i Wikulowej (200)

Minerał	Barwnik			
	błękit metylenowy	błękit metylenowy z dod. KCl	chryzoidyna	benzydyna
Kaolinit	fioletowy	fioletowy	żółty, nie pochłaniany, lecz rozmięszcza się równomiernie	błękitny, barwi się słabo
Haloizyt	fioletowy	fioletowy, błękitnoniebieski	-	jak przy kaolinicie
Montmorillonit	fioletowy i fioletowobłękitny	niebieskawozielony i niebieski	ceglastoczerwony, dobrze pochłaniany	intensywnie błękitny, przy wysychaniu odbarwia się
Beidelit	zielony	zielony	ceglastobrunatny, czasem czerwony	błękitny, słabiej niż u montmorillonitu
Nontronit	błękitny i fioletowobłękitny	-	-	-
Hydrołyszczyki	-	-	bladożółty, podobny do zabarwienia kaolinitu	niebieskawozielony, zabarwia się słabo

4. Metody określania sorpcji płynów i gazów (płynów polarnych, azotu)

Wielkość powierzchni właściwej różni się znacznie u poszczególnych typów strukturalnych minerałów ilastych i dlatego można ją użyć jako jeden z kryteriów identyfikacyjnych (60). Metody określania tej wielkości oparte są na oznaczaniu ilości substancji, która wytwarza jednodrobinową (monomolekularną) warstwę na aktywnej powierzchni cząstek ilastych. Najczęściej używa się do tego celu glikolu etylenu, jak zaproponowali Dyal i Hendricks (43), albo glicerolu (Kinter i Diamond, 96).

Bower i Gschwend (28) dla określania wielkości powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej w ilach oraz w próbach glebowych opracowali metodę z glikolem etylenu.

Płyny polarne (np. glikol etylenu z momentem dipolowym = 2,28 albo glicerol z momentem dipolowym = 2,80) tworzą na wewnętrznych i zewnętrznych powierzchniach monomolekularną warstewkę. Dzięki temu można, znając ilość zasorbowanego płynu polarnego, określać wielkość całkowitej powierzchni sorbującej, gdyż 1 mg glikolu etylenu odpowiada $3,22 \text{ cm}^2$ powierzchni (43,76). Można na tej podstawie określić w przybliżeniu zawartość pęczniejących minerałów trójwarstwowych.

Jackson (87) opracował metodę ilościowego określania montmorillonitu i wermikulitu w glebowych frakcjach ilastych. Metoda opiera się na pomiarze powierzchni właściwej w oparciu o sorpcję monomolekularnej i dwumolekularnej warstwy glicerolu między pakietami.

Najlepszą metodą dokładnego oznaczenia powierzchni właściwej frakcji ilastych gleb jest sorpcja azotu. Z ilości zasorbowanego

azotu można wyliczyć wielkość sorbującej powierzchni, np. z izo-
termy Brunauera, Emmetta i Tellera (tzw. równanie B.E.T.; 38,55).

$$S = 0,269 \cdot Q \cdot V_m,$$

gdzie: S - powierzchnia właściwa w m^2/g ,

Q - powierzchnia w $\text{\AA}^2$ zajmowana przez 1 cząsteczkę adsor-
batu w całości wypełnionej monowarstwie (dla azotu
 $Q = 16,2 \text{ \AA}^2$),

V_m - objętość gazu (adsorbatu) zasorbowanego w warstwie
monomolekularnej w warunkach normalnych.

V_m wyznacza się z poniższego równania B.E.T.:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

przy czym: V - objętość adsorbatu (N_2), zasorbowanego przez
1 g gleby przy ciśnieniu względnym P/P_0 ,

P/P_0 - względne ciśnienie pary adsorbatu (stanowią dane
z pomiarów adsorpcji),

C - stała charakteryzująca układ: ciało stałe-gaz.

Wykreślając zależność
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

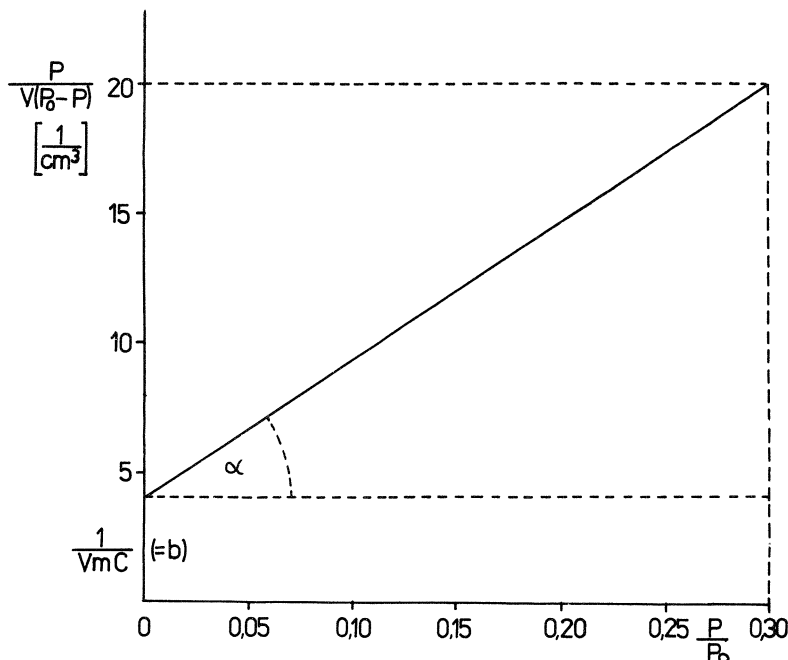
otrzymuje się linię prostą (ryc. 16). Z nachylenia tej prostej

$$\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad (= \text{tg } \alpha) \quad \text{i punktu przecięcia z osią rzędnych}$$

$$\frac{1}{V_m \cdot C} \quad (= b) \quad \text{wyznacza się wartość } V_m \left(V_m = \frac{1}{b + \text{tg } \alpha} \right).$$

Powierzchnię właściwą można stosunkowo szybko wyznaczyć przy
pomocy chromatografii gazowej metodą porównawczą (oprócz sposobu
opartego na równaniu BET), polegającą na zastosowaniu substancji

wzorcowej o znanej wielkości powierzchni (192a). Do określania powierzchni właściwej są niekiedy używane inne metody (np. sorpcji błękitu metylenowego; 145).



Ryc. 16. Wykres funkcji $P/V(P_0 - P)$ w zależności od P/P_0 (38)

Konta (100) opisał metodę, która pozwala odróżnić niektóre grupy minerałów ilastych na podstawie pomiaru szybkości wsiąkania dwóch płynów o różnej polarności (woda i glikol).

5. Inne metody fizyczne

Na zakończenie warto wspomnieć o metodzie fizycznej, opartej na rozdzielaniu mieszaniny minerałów ilastych według ich ciężaru właściwego (79,203). Rozdział przeprowadza się w rurce napełnionej cieczą ciężką z gradientem gęstości. Minerale ilaste różniąc

ce się ciężarem właściwym układają się w strefy, które leżą na różnych poziomach w rurce, gdzie ciężary właściwe cieczy i minerału ilastego są takie same.

ANALIZY CHEMICZNE

Najważniejszą z metod chemicznych używanych w badaniach frakcji ilastych gleb są następujące: 1) pełna analiza chemiczna, 2) analiza chemiczna składników ekstrahowanych, 3) oznaczanie pojemności sorpcyjnej.

1. Pełna analiza chemiczna

Pełna analiza chemiczna frakcji ilastych przez długi czas była przeważnie prowadzona metodami wagowymi, według klasycznych koncepcji Gedrojca (64). Później Corey i Jackson (37) wprowadzili półmikroanalityczny system, posługując się metodami spektrofotometrycznymi, płomieniowo-fotometrycznymi i chelatometrycznymi.

W ostatnich latach do analizy krzemianów, gleb i frakcji ilastych opracowano cały szereg nowych metod, jak: rentgenowska analiza fluorescencyjna, spektralna analiza emisyjna, absorpcyjna spektrometria atomowa lub spektrometria fluorescencyjna, rentgenowska analiza niedyspersyjna i neutronowa analiza aktywacyjna. Do analizy bardzo małych objętości próbki ilastej można użyć nowej aparatury mikroanalitycznej, takiej, jak: mikroanalizator elektronowy (poprzednio nazywany mikrosondą elektronową), jonowy mikroanalizator mas, rentgenowski analizator energetyczno-dyspersyjny, mikroanalizator lasserowy (tzw. mikrosonda laserowa), spektroskop elektronowy (34, 59, 78, 90, 93, 135, 137, 143, 169, 182).

Rentgenowska analiza fluorescencyjna oparta jest na pomiarze

fluorescencyjnego promieniowania poszczególnych pierwiastków, znajdujących się w próbce (równocześnie lub w kolejności; 90). Niedogodnością metody są silne matrycowe efekty. Niektóre z nich daje się osłabić lub usunąć odpowiednim przygotowaniem próbki (np. stopieniem z LiBO_2 i dodatkiem La_2O_3). Inne efekty koryguje się wyliczeniem metodą kolejnych przybliżeń (139,178,181).

Klasyczna metoda spektralnej analizy emisyjnej umożliwia analizowanie małych ilości frakcji ilastej szybko i z dostateczną dokładnością. Nowoczesne urządzenia pozwalają na równoczesne oznaczenie dużej ilości pierwiastków (bez fotograficznej rejestracji) z bezpośrednim zaznaczeniem stosunku ich intensywności do intensywności wewnętrznego standardu. Największą dokładność można uzyskać dzięki tym urządzeniom, jeśli próbki badane przeprowadzi się do roztworu, który wprowadza się następnie do palnika plazmowego (przykładem - urządzenie firmy A.R.L.).

Metoda atomowej absorpcyjnej lub fluorescencyjnej spektrometrii jest dzięki swojej wysokiej czułości i powtarzalności wyników bardzo wygodną metodą do analizy małych ilości frakcji ilastych gleb (148,162). Pewnym utrudnieniem tej metody jest konieczność zmiany lampy dla każdego analizowanego pierwiastka oraz przeprowadzania próbki badanej do roztworu. Ta ostatnia trudność nie jest już obecnie poważną przeszkodą, jeśli topienie próbki przeprowadza się (z metaboranem litu albo czteroboranem litu, strontu lub sodu) w tyglu grafitowym lub platynowym (z dodatkiem złota), ogrzewanym prądem wysokiej częstotliwości. Stopienie próbki trwa wówczas 1-2 min.

Omawiana absorpcyjna spektrometria atomowa może być zastosowana do mikroanalizy zoli koloidów glebowych przy użyciu grafitowego atomizera (Carbon rod atomizer, np. CRA-90 firmy Varian).

Można przy jej pomocy analizować bardzo małe próbki o objętości 1-20 μl , jej czułość jest 100-500 razy wyższa niż przy zwykłej metodzie ASA. Problemem jest jednakże odmierzenie precyzyjne tak małych objętości próbki specjalną mikropipetą.

Mikroanalizator elektronowy jest najwygodniejszy do analiz bardzo małych próbek glebowych, jakimi są np. indywidualne ziarna, poszczególne warstewki w konkrekcjach i innych nowotworach glebowych, powłoki orientowanych iłów w mikromorfologicznych szlifach glebowych (78,143,182).

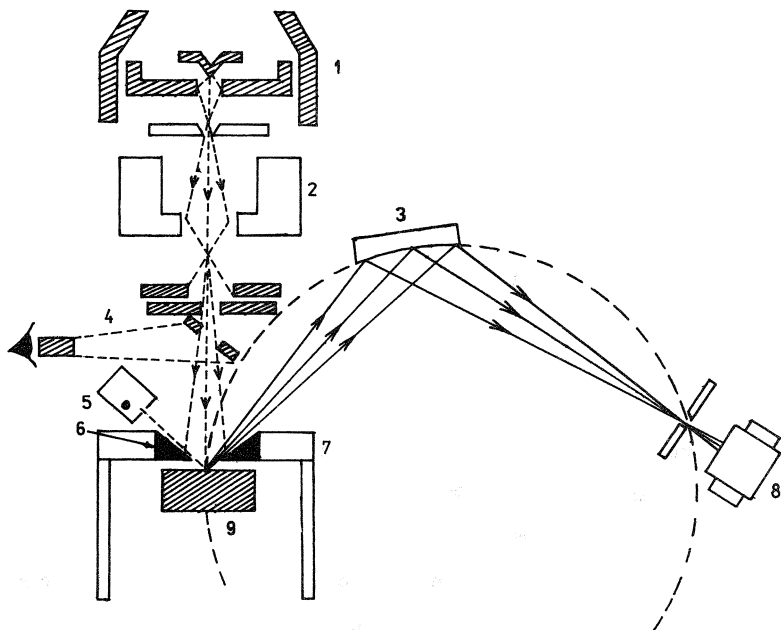
Brakiem jej jest duże obciążenie wyników silnymi efektami matrycowymi, które muszą być korygowane przy pomocy komputera. Nie pozwala na oznaczenie pierwiastków lekkich, tj. z niską liczbą atomową (poniżej 12), np. Mg przy zawartości $< 1\%$. Ponadto ze względu na heterogeniczność badanego materiału uzyskana informacja chemiczna może być niekiedy zbyt szczegółowa. Przy tej metodzie powierzchnia badanego obiektu musi być doskonale wygładzona na wysoki połysk i pokryta warstewką grafitu celem odprowadzenia ujemnych ładunków elektrycznych.

Przy pomocy tego samego urządzenia (mikroanalizatora elektro-nowego) można również wykonać analizy energetyczno-dyspersyjne. Ponadto można na ekranie mikroskopu analizującego uzyskać obraz (także fotograficzny) cząstki iłu, wykazujący rozłożenie wybranego pierwiastka na powierzchni badanej cząstki (169).

Nowoczesną mikroanalityczną metodą do badania powierzchniowych warstewek jest metoda AES (Auger electron spectroscopy), tj. spektroskopia elektronowa, nie naruszająca przy tym analizowanych warstewek (dzięki urządzeniu np. firmy Riber-Francja). Metoda opiera się na analizie energii uwolnionych wtórnych elektronów, emitowanych przez materiał badany (w wyniku atakowania

promieniem elektronów o małej energii). Jej ogromna zaleta polega na tym, że pozwala śledzić szybko procesy oraz zmiany na analizowanej powierzchni (dzięki możliwości uzyskania aż 20 spektrów na sekundę).

Jonowy mikroanalizator mas (spektrometr mas) umożliwia odróżnienie poszczególnych izotopów z różnym ciężarem atomowym. Mimo ogromnych możliwości badawczych wymieniona aparatura jest, praktycznie biorąc, w chwili obecnej niedostępna z uwagi na zbyt wysoką cenę.



Ryc. 17. Schemat analizatora z mikrosondą elektronową (wg Cesca, Tynera i Graya): 1-działko elektronowe, 2-soczewki kondensora, 3-kryształ, 4-system optyczny, 5-detektor elektronów odbitych, 6-cewki ogniskujące, 7-soczewki obiektywu, 8-detektor, 9-próbka badana

Warto wspomnieć, że francuska firma Riber produkuje spektrometr mas do analizy wtórnych jonów, tzw. SIMS (Secondary ion quadrupole mass spectrometry). Wymienioną mokrosondą można przeprowadzać mikroanalizy, określać chemiczne wiązania, wodór, izotopy oraz związki o wysokiej masie. Działa ona na następującej zasadzie: powierzchnię próbki bombarduje się elektronami o niskiej energii, które wywołują emisję wtórnych jonów z powierzchniowej monowarstwy. Jony analizuje się wysokiej czułości quadrupolowym filtrem mas w kombinacji z urządzeniem liczącym dodatnio i ujemnie naładowane jony.

Małe próbki glebowe można także analizować przy pomocy spektrografu laserowego (93,135,143). Matrycowe efekty są tu mniejsze niż w przypadku mikroanalizatora elektronowego, przy czym można oznaczyć wszystkie pierwiastki dające się analizować przy pomocy spektrografu. Średnica odparowanego i analizowanego stożka wynosi 10-50 μ (u elektronowego mikroanalizatora średnica analizowanej płaszczyzny na powierzchni wynosi do 5 μ).

Spośród wyników chemicznej analizy szczególnie cenne dane o składzie mineralogicznym frakcji ilastych dają stosunki Si:Al i/albo Fe, Mg, a także stosunki molekularne $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Według zwiększonego dwukrotnie stosunku Si:Al podzielił Sedlecki (167) montmorillonity na 5 grup, oznaczonych liczbowymi indeksami jako montmorillonit-2 do montmorillonit-6.

Molekularny stosunek $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ wynosi dla kaolinitu - 2, dla beidelitu - 3, dla montmorillonitu - 4. Charakterystyczna jest również wysoka zawartość potasu w illicie (około 6%) i hydrofyzyczykach w ogóle (> 10%; 12).

Badanie minerałów ilastych za pomocą analizy chemicznej musi być poprzedzone uprzednim rozdzieleniem, usunięciem i oznacze-

niem niekrzemianowych koloidalnych domieszek. Ponadto należy dokonać poprawki na domieszki krzemianowe na podstawie ilościowego określenia minerałów ilastych i innych w mieszaninie.

2. Analiza chemiczna składników ekstrahowanych

Bardzo ważne jest oznaczenie niektórych składników ilastych frakcji gleb, które nie wchodzą do struktury minerałów ilastych (tworzą powłoki lub znajdują się między pakietami) i dają się wyekstrahować bez naruszenia sieci krystalicznej minerału ilastego. Metod używanych w tym celu jest wiele. Przykładem mogą być polecane przez Roberta i Tessiera (159) i inne (54).

Wspomniane metody służą do ekstrakcji żelaza i selektywnej ekstrakcji pierwiastków w bezpostaciowych związkach (Al i Si). Interlaminarny (międzypakietowy) glin można wyekstrahować z iłu cytrynianem sodu, co ułatwia oznaczenie minerałów przejściowych. Ekstrahuje się również amorficzne minerały i uwalnia związki organiczne związane z łańcuchami mostkami -Al lub -Fe (180).

Ekstrakcja szczawianem amonu umożliwia usunięcie Fe niekrzemianowego oraz Al i Si z bezpostaciowych związków (39,166).

Metodą ekstrakcji w gorącym NaOH (0,5 n) można oznaczyć, wg Hashimoto i Jacksona (81), alofany i hydrargilit a po uprzednim wyprażeniu próbki badanej w temp. 525°C - również kaolinit. Ekstrakcja alkaliczna jest dość gwałtowna i dlatego należy ją stosować ostrożnie.

3. Oznaczanie pojemności sorpcyjnej

Wartość wymiennej pojemności sorpcyjnej iłu jest charakterystyczna dla poszczególnych typów minerałów ilastych (kaolinitowe minerały 3-15 m.e./100 g, hydrokyszczyki 20-40 m.e./100 g,

chloryty 40-60 m.e./100 g, montmorillonity 60-100 i więcej, vermikulit - do 160 m.e./100 g (12).

Przy wyborze jakiegś z wielu opisanych metod i interpretacji wyników należy mieć na uwadze, że wielkość pojemności zależy od koncentracji użytego kationu i od początkowego nasycenia próbki, od rodzaju kationów oraz pH. Początkowe nasycenie próbki, jonowa siła i koncentracja wypierającego kationu oraz pH określają aktywność jonu zarówno w roztworze, jak też w jonowej atmosferze powierzchni sorbujących (121). Oprócz tego niektóre kationy są sorbowane bardziej niż inne, jak wykazali np. Menzel i Jackson (127) dla miedzi. Ta jest w dużym stopniu sorbowana w postaci jonu hydroksylowanego ($\text{Cu}(\text{OH})^+$), który stanowi, według tych autorów, więcej niż 50% całej ilości zasorbowanej miedzi. Również Al, Fe, Mn są przeważnie sorbowane jako kationy hydroksylowane.

Aktywność jonów, ich dyfuzyjność, ewentualna hydroliza, zdolność tworzenia wiązań koordynacyjnych i zdolność rozkładania albo zmieniania struktury minerałów ilastych, są to momenty, które trzeba mieć na uwadze tak przy skomplikowanych badaniach właściwości sorpcyjnych frakcji ilastych i gleb, jak też i przy wyborze metod określania prostej wymiennej pojemności sorpcyjnej.

Również stosunek pojemności sorpcyjnej kationów do pojemności sorpcyjnej anionów (PO_4^{---}) jest charakterystyczny dla poszczególnych minerałów ilastych, jak wykazał Schoen (164). Według tegoż autora stosunek $k/A(\text{PO}_4)$ dla kaolinitu wynosi 0,5, dla illitu - 2,3 i dla montmorillonitu - 6,7.

Techniki analityczne stosowane do badania koloidów mineralnych oraz ich ograniczenia podaje Jackson (tab. 6).

Tabela 6. Techniki analityczne stosowane do badania koloidów mineralnych i ograniczenia przy indywidualnym korzystaniu z nich, wg Jacksona (87)

Technika analityczna	Ograniczenia
1. Segregacja próbek na frakcje (wg wielkości i ciężaru frakcji)	Niecałkowite rozdzielenie na frakcje monomineralne
2. Dyfrakcja próbek równolegle orientowanych	Nie można określić bezładnej struktury mieszanej warstw krzemianowych
3. Dyfrakcja proszku bezładnego; rejestracja na filmie fotograficznym	Niezbyt czuła do podstawowych refleksów o niskiej intensywności
4. Termograwimetria	Nie przydatna do minerałów bez wody lub OH; temperatura straty wody uzależniona od wielkości cząstek; zmiany ciężaru zależne nie tylko od straty wody
5. DTA	Nie przydatna do minerałów nie dających ostrych dyferencjalnych zmian energii
6. Mikroskopia elektronowa	Większość cząstek koloidalnych w glebie nie ma kryształów wyróżniających się charakterystycznym kształtem
7. Spektrofotometria w podczerwieni	Dane o absorpcji nie są specyficzne dla wielu minerałów w mieszaninie
8. Pomiar powierzchni właściwej międzypakietowej	Nie przydatna do minerałów o małej powierzchni
9. Pojemność sorpcyjna kationów, stosunek kationów wymiennych, krzywe potencjometrycznego miareczkowania	Nie krytyczne dla mieszanin koloidalnych
10. Zawartość poszczególnych pierwiastków (np. pota	Nie do rozróżnienia w mieszaninach (np. potas w plagioklazach zmie-

MOŻLIWOŚCI ILOŚCIOWEJ ANALIZY MINERALOGICZNEJ FRAKCJI ILASTYCH

W literaturze istnieje sporo prac dotyczących ilościowej analizy mineralogicznej minerałów ilastych bądź zawierających wyniki ilościowe (2,20,21,30,32,41,57,65,87,88,94,113,114,120,123,124,125,130,133,136,138,144,150,172,179,201). Według naszego zdania, należy podchodzić do nich z rezerwą i krytycznie. Głównym powodem trudności ilościowej analizy mineralogicznej minerałów ilastych jest ogromna zmienność poszczególnych właściwości u tego samego minerału w zależności od gleby (od warunków wietrzenia, procesu glebotwórczego i charakteru minerałów pierwotnych, dających materiał dla minerałów wtórnych, a także od warunków krystalizacji wtórnych minerałów ze starzejących się żeli amorficznych).

Ta różnorodność warunków różnych procesów prowadzi do znacznej zmienności ich produktów (stabilnych i względnie stabilnych). Wspomniana zmienność przejawia się u minerałów ilastych w glebie między innymi w ten sposób, że: stopień ich krystalizacji jest niedoskonały, w sieci krystalicznej występują liczne nieprawidłowości, liczne izomorficzne podstawienia są częściej regułą niż wyjątkiem, stopień dyspersji poszczególnych minerałów a także tego samego minerału może być bardzo różny i to w szerokim zakresie, ponadto poszczególne minerały mogą tworzyć kryształy o strukturze mieszanej, bardzo często nieprawidłowej (zmiany pakietów oraz procentowy ich udział może być różny).

U hydrolyzujących zawartość potasu i stopień ich hydratacji jest zmienny w zależności od stopnia zwietrzenia i straty potasu. U minerałów przejściowych mogą występować „wysepki” nieuporządkowanych gibbsytowych i brucytowych warstw międzypakie-

towych różnej wielkości i w różnym stopniu nieuporządkowania. Niektóre minerały mogą być w początkowym stadium wykryształizowania (np. imoglit) albo pozostawać w stanie całkowicie nieuporządkowanym - amorficznym (alofan).

Z tych też powodów ściśle ilościowa interpretacja wyników badań składu mineralnego frakcji ilastej w glebach jest bardzo trudna. W niektórych prostszych przypadkach i przy użyciu większej liczby metod badawczych analiza ilościowa (ale nie sensu stricto) jest możliwa. Zawsze jednak koniecznie należy sprawdzić wyniki inną metodą (nie użytą przy własnej analizie ilościowej).

Osobnym i poważnym problemem przy wszystkich analizach ilościowych jest nieidentyczność badanych minerałów ilastych w glebach i minerałów porównawczych - standartowych, z powodów przytoczonych wyżej.

Rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej można użyć do półilościowego określenia tylko przy zachowaniu standartyzowanego postępowania, co odnosi się w znacznej mierze również i do innych metod analitycznych. Należą tu właściwy i ilościowy sposób wydzielenia frakcji ilastych z gleb (aby uchronić się od mineralogicznego i dyspersyjnego rozfrakcjonowania), powtarzalne i całkowite nasycenie monokationowe (Mg), stały stopień solwatacji płynem polarnym (glicerol), wszystkie preparaty muszą być tej samej grubości na całej eksponowanej powierzchni, stopień orientacji winien być we wszystkich preparatach najwyższy i jednaki, stabilizowane warunki ekspozycji.

U niektórych minerałów stosunkowo znaczną dokładność można uzyskać przy zastosowaniu metody znanego dodatku, a jeszcze lepiej podwójnego dodatku. Błąd urządzenia (aparaturowy) da się zmniejszyć przez użycie wewnętrznego standartu, który dodaje się

do próbek. Krzywe kalibracyjne sporządza się w tym przypadku ze stosunku intensywności refleksów danego minerału do intensywności refleksów standardu wewnętrznego. Trudność stanowi znalezienie minerału, który mógłby spełniać funkcję standardu wewnętrznego (pod każdym względem). Jest to szczególnie trudne w przypadku minerałów ilastych w glebach, gdyż wymaga wyodrębnienia minerałów wzorcowych z materiału glebowego, co nie zawsze jest możliwe.

Przy zachowaniu wymienionych warunków przygotowuje się mieszaniny standardowe (zwykle dwóch składników w różnych proporcjach), mierzy intensywność ich refleksów i ze stosunków tych intensywności sporządza się krzywe kalibracyjne. Zasada ilościowej analizy mineralogicznej metodą rentgenowskiej dyfrakcji jest bowiem oparta na zależności intensywności refleksów od ilości dyfragującego minerału.

Większą dokładność można uzyskać dla tych składników frakcji ilastej, które nie mają charakteru krzemianów warstwowych (fyllosylikatów): kwarc, krystobalit, gibbsyt, skalenie i inne.

Mierzenie intensywności refleksów prowadzi się często bezpośrednio z dyfraktogramów. Taki sposób pomiarów obciążony jest dużym błędem i może mieć tylko charakter orientacyjny (zarówno pomiar wysokości refleksów, jak i ich powierzchni). Dokładny pomiar intensywności refleksów należy prowadzić mierzaniem przy pomocy licznika w położeniu goniometru na maksimum. Intensywność refleksów wyraża się albo czasem potrzebnym na uzyskanie określonej uprzednio liczby, albo liczbą impulsów uzyskanych w uprzednio określonym czasie. Z tak uzyskanych intensywności należy odjąć średnią intensywność tła, mierzoną przed i za refleksem.

Prosty i bezpośredni sposób ilościowego określania minerałów ilastych podał Gorbunow (71). Zasada metody jest następująca. Na dyfraktogramie równolegle orientowanego preparatu o standardowej grubości) z nasyczonej magnezem frakcji ilastej gleby mierzy się powierzchnie zawarte między wierzchołkami podstawowych refleksów a tłem. Według przynależności pików do poszczególnych minerałów ilastych powierzchnie mnoży się przez współczynniki, dzięki którym eliminuje się różnice w intensywnościach podstawowych refleksów różnych minerałów. Stosunek wielkości przeliczonych powierzchni przekształca się na stosunek minerałów ilastych we frakcji ilastej a następnie w całej glebie. W odniesieniu do hydrolyszczyków rezultaty kontroluje się według zawartości potasu. W przypadku nakładania się podstawowych refleksów pierwszego rzędu dwóch minerałów można mierzyć powierzchnie od podstawowych refleksów wyższych rzędów i przy pomocy specjalnych współczynników wyliczyć wielkości powierzchni od podstawowych refleksów niższego rzędu.

Metody termiczne, a zwłaszcza dehydratacji, TG i DTA, mogą w niektórych przypadkach służyć do analizy ilościowej, w szczególności minerałów dwuwarstwowych (kaolinit, haloizyt) i gibbsytu. Przy przygotowaniu próbek bez rozkładu węglanów, które często występują w ilastych frakcjach gleb, można określać ilościowo zawartość kalcytu, dolomitu i ewentualnie magnezytu.

Ilościowe oznaczenie według DTA jest oparte na pomiarze powierzchni endotermicznych pików albo przy termicznej kalorymetrii - na pomiarze ilości ciepła zużytego do endotermicznej dehydroksylacji. Krzywe kalibracyjne przygotowuje się przez analogiczne pomiary wykonane na standartowych mieszaninach o znanym składzie. Z uwagi na dokładność wagowego określenia

straty wody albo CO_2 , analiza termograwimetryczna i termiczna dehydratacja mogą uściślić wyniki oznaczeń uzyskane metodą DTA.

Ze względu na złożony skład mineralny frakcji ilastej gleb, o nietypowych na ogół właściwościach (również termicznych), dochodzi do łączenia się i nakrywania efektów termicznych, co utrudnia nie tylko ilościową, ale również jakościową interpretację analiz.

Spektrofotometria w podczerwieni jest metodą czułą, głównie w odniesieniu do kaolinitu, kwarcu i skaleni, które można też określać półilościowo przez pomiar wysokości absorpcyjnego pasma. Przy pomiarze należy uwzględniać tło linii spektralnej.

Sorpcji glicerolu albo glikolu etylenu używa się często do ilościowych oznaczeń zawartości montmorillonitu i wermikulitu.

Wielkość kationowej sorpcji wymiennej może być użyta przy ilościowej analizie jako kontrola dokładności wykonanych oznaczeń ilościowych.

Analiza chemiczna jest najdokładniejszą metodą przy analizie frakcji ilastych gleb, jednakże dokładna interpretacja wyników bywa często trudna. Zasada postępowania polega na kolejnym odejmowaniu ilości poszczególnych pierwiastków lub ich tlenków od całkowitego składu chemicznego. Kolejno oznacza się ilości tych składników, które łatwo określić ilościowo (najpierw dające się wyekstrahować, tj. Si, Al, Fe i Mn), następnie określa się kwarc, skalenie, kaolinit, łuszczyki, chloryty, wreszcie wermikulit i montmorillonit (21).

WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie krytycznej oceny metod używanych powszechnie do badania minerałów ilastych dochodzi się do wniosku, że metody

te wymagają najczęściej pewnej modyfikacji dla celów analizy ilastych frakcji gleb.

Z metod rentgenograficznych największe znaczenie dla analiz jakościowych i ilościowych posiadają metody umożliwiające bezpośrednie zarejestrowanie zależności intensywności ugiętego promienia od kąta dyfrakcyjnego. Stosowana jest w nich aparatura z licznikiem na goniometrze, z integratorem impulsów i z rejestrującym miernikiem intensywności. W niektórych przypadkach można też uzyskać użyteczne wyniki zwykłą metodą proszkową z fotograficzną rejestracją linii dyfrakcyjnych przy użyciu monochromatora z wygiętego kryształu kwarcu i kamery Guiniera.

Zmiany położenia, intensywności i kształtu głównych podstawowych refleksów przy różnym przygotowaniu próbki, jak: rodzaj i sposób nasycenia kationami, rodzaj i sposób solwatacji, sposób ekstrahowania oraz termicznej obróbki są bardzo ważne dla określania składników głównych, minerałów o strukturach mieszanych i minerałów przejściowych.

Problematyczne jeszcze stale pozostaje dokładne ilościowe oznaczenie poszczególnych składników takich złożonych układów, jakimi są ilaste frakcje gleb. Główne trudności polegają na: stosunkowo małej czułości metod rentgenograficznych w stosunku do składników, które występują zaledwie w ilości kilku procent, oraz znalezieniu odpowiedniego minerału porównawczego, zgodnego rentgenograficznie (strukturalnie i teksturalnie) z badanym składnikiem drobnej frakcji gleb.

Mimo wymienionych oraz innych trudności, można uzyskać prawie ilościowe względne wyniki przy uzupełnieniu danych rentgenograficznych wynikami innych metod.

Wydaje się, że obecnie bardzo obiecujące są próby rozwinięcia

metody mikrodyfrakcyjnej, która umożliwi wykonanie analizy mineralogicznej bardzo małej próbki oraz analizy chemicznej przy pomocy mikrosondy elektronowej wraz z równoczesną obserwacją dzięki zastosowaniu elektronowego mikroskopu analizującego.

Z metod termicznych najcenniejszych wyników dostarcza termiczna analiza różnicowa, której się też najczęściej używa. Różnicowa metoda DTA mierzy w kierunku obniżenia wagi próbki do dziesiątków miligramów i zwiększania szybkości ogrzewania z dotychczasowych 10-20°C/min. do 70-100°C/min. Same krzywe DTA z reguły nie dają możliwości identyfikowania minerałów ilastych w glebach, uzupełniają jednak w znacznym stopniu dane rentgenograficzne. Możliwości oznaczania ilościowego przy pomocy DTA są ograniczone do prostszych układów w wyniku interferencji poszczególnych maksimów albo minimów na krzywych. Na temperatury i efekty cieplne reakcji mają wpływ niedoskonałości sieci krystalicznych, przewarstwienia, rodzaj wymiennych zaadsorbowanych kationów i inne. Dlatego też trudno jest wybrać odpowiedni standard do sporządzenia krzywych wzorcowych dla poszczególnych minerałów.

Metody termicznej dehydratacji, bardzo przydatne jako ilościowe metody przy badaniu „czystych” ilów, np. ceramicznych, mają mniejsze znaczenie w mineralogii drobnych frakcji glebowych.

W porównaniu z poprzednimi metodami nie tak często stosuje się przy badaniu minerałów ilastych w glebach elektronografię. Ze względu na małą przenikliwość promieni elektronowych i bardzo krótką długość fal metoda ta ma duże możliwości przy badaniu charakteru powłok powierzchniowych oraz substancji, które wydają się pozornie amorficzne (według metod rentgenograficznych).

Również metody elektronooptyczne znajdują pewne zastosowanie w tej dziedzinie. Mikroskop elektronowy, obecnie coraz częściej używany w wersji skaningowej, jest nieocenioną pomocą przy badaniu stosunkowo dobrze wykrystalizowanych krzemianów ilastych w „czystych” ilach i niektórych prostszych, charakterystycznych w budowie, składników frakcji ilastej gleb. Jest on jednakże w swych możliwościach ograniczony z uwagi na niedoskonałości budowy strukturalnej i nieregularności w wykształceniu kryształów, przykrytych ponadto jeszcze powłokami żelazistymi i organicznymi.

Spektrofotometria w podczerwonym zakresie spektrum dostarcza cennych informacji o sposobach wiązania jonów, tworzących sieć krystaliczną różnych minerałów ilastych oraz nie ilastych składników wysokodyspersyjnych frakcji gleb. W prostszych układach można dla niektórych składników wyprowadzać nie tylko wnioski jakościowe (identyfikacja), ale również względnie ilościowe. Metoda ta jest najbardziej przydatna do badań strukturalnych i specjalnych.

Metody barwienia, zarówno subiektywne, jak i obiektywne, są bardzo przydatne w polowych opracowaniach geologicznych. Do badania minerałów ilastych w glebach nie mogą jednak być pomocne, przynajmniej w dotychczasowym ich stanie.

Przy niezbyt dużej czułości metod rentgenograficznych i termicznych bardzo mało wykorzystuje się dotychczas analitycznie elektrokinetyczne właściwości suspensji ilowych – elektroforezę, elektroendosmozę, potencjał sedymentacyjny i inne. Według wyników niewielu opublikowanych prac, trudności polegają zwłaszcza na małej powtarzalności wyników, co związane jest ze względną wartością potencjału elektrokinetycznego w tak złożonych ukła-

dach. Mimo to, wydaje się, że wykorzystanie własności elektrokinetycznych może znaleźć zastosowanie, zwłaszcza z uwagi na zależność wielkości ładunku elektrycznego od izomorficznych podstawień i możliwość badania organomineralnych koloidów kompleksowych bez oddzielania składników mineralnych od organicznych. Opracowanie odpowiednich metod identyfikacyjnych będzie oczywiście bardzo trudne. Duże znaczenie będą miały również proste metody preparatywno-separacyjne, oparte na zjawiskach elektrokinetycznych w połączeniu z identyfikacją rentgenograficzną lub inną.

W metodach określania kationowej pojemności wymiennej (T) ilków stosuje się przeważnie dwuwartościowe kationy wypierające (np. Ba^{++}) i uwzględnia się wymaganie utrzymania w miarę możliwości stałego pH i siły jónowej roztworu w czasie wymiany. Do właściwego oznaczania używa się najczęściej miareczkowania chematometrycznego lub fotometru płomieniowego.

Sorpcja glikolu etylenu lub glicerolu przez substancję ilastą zasługuje na większą uwagę. Uzupełnia wyniki pozostałych metod, zwłaszcza przy badaniu zjawisk adsorpcyjnych, absorpcyjnych i desorpcyjnych, a także przy analizach ilościowych i przy badaniach specjalnych (szczególnie zagadnień strukturalnych).

To samo dotyczy metod opartych na pełnej analizie chemicznej krzemianów ilastych, posługujących się nowoczesną techniką analityczną.

Sądzymy, że konieczne jest, aby dalszy rozwój metod badawczych skierować na wypracowanie odpowiednich (szybkich, tanich, dostatecznie dokładnych) metod ilościowych lub choćby półilościowych, które umożliwiłyby szybkie wykonywanie dużej liczby oznaczeń i zaspokajały potrzeby gleboznawstwa, w szczególności rolniczego.

PÍSMIENNICTVO

1. Aguilera N.H., Jackson M.L.: Iron oxide removal from soils and clays. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 1953, 17, 359-364; 1954, 18, 350.
2. Alexiades C.A., Jackson M.L.: Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Clays Clay Miner. 1966, 14, 35-52.
3. Allaway W.H.: Differential thermal analyses of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 1949, 13, 183-188.
4. American Society for Testing and Materials. Index to powder diffraction file (inorganic). 1964.
5. Anderson K., Bettis E.S., Revinson D.: Stable high-frequency oscillator - type titrometer. Anal.Chem. 1950, 22, 743-746.
6. Anderson J.U.: An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. Clays Clay Miner. 1963, 10, 380-388.
7. Azaroff L.V., Buerger M.J.: The powder method in X-ray crystallography. New York 1958.
8. Barshad I.: X-ray analysis of soil colloids by a modified salted paste method. Clays Clay Min. 1960, 7, 350-364.
9. Bárta R.: Differenční termická analýsa. Chemie 1948, 10, 257-261.
10. Bárta R., Šatava W.: Differenční termická analýsa jako rychlá kontrolní a výzkumná metoda chemických průmyslu. Chem. průmysl 1953, 3, 113-117.
11. Bárta R., Špičák K.: Příspěvek o výzkumu některých zemin ze Slovenska. Sborn. prací z techn. silikátů (str. 27-33). SNTL, Praha 1954.

12. Bear F.E. (Editor): Chemistry of the soil. (Second edition). Rheinhold Publishing Corporation. New York 1964.
13. Beavers A.H., Marshall C.E.: The cataphoresis of clay minerals and factors affecting their separation. Soil Sci.Soc. Amer.Proc. 1951, 15, 142-145.
14. Berg L.G., Rassonskaja I.G.: Skorostnoj termiczeskij analiz. Dokl.AN SSSR 1950, 73, 113.
15. Berg L.G.: Wwiedienije w termografiju. Izd.Ak.Nauk SSSR, Moskwa 1961.
16. Beutelspacher H.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Ton-Humus-Komplex. Proc.Nat.Acad.Sci.India 1955, 24A, II, 132-141.
17. Beutelspacher H.: Beiträge zur ultrarotspektroskopie von Bodenkolloiden. Landw.Forsch. 1956, 7, Sonderheft, 74-80.
18. Beutelspacher H.: Bestimmung von anorganischen Substanzen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie. Landbauforschung Völknerode 1956, 6, 74-80.
19. Beutelspacher H., Marel van der H.W.: Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam 1968.
20. Bezjak A.: X-ray quantitative analysis of multiphase systems. Croat.Chem.Acta 1961, 33, 197-203.
21. Black C.A. (Editor): Methods of soil analysis. Part I, II. Amer. Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison 1965.
22. Blaedel W.J., Malmstadt H.V.: High-frequency titration. Anal. Chem. 1950, 22, 734-742 i 1413-1417.
23. Blaedel W.J., Malmstadt H.V., Petitjean D.T., Anderson W.K.: Theory of chemical analysis by high-frequency method. Anal. Chem. 1952, 24, 1240-1244.

24. Blažek A.: Termická analýza. SNTL, Praha 1972.
25. Bohor B.F., Hughes R.E.: Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. *Clays Clay Miner.* 1971, 19, 49-54.
26. Bonfils P., Dupuis M.: Etude de la dispersion des colloïdes du sol à l'aide de vibrations ultrasonores. *Bull.Ass.fr.Étud. Sol.* 1969, 1, 13-22.
27. Borst R.L., Keller W.D.: Scanning electron micrographs of APJ reference clay minerals and other selected samples. *Proc.Intern. Clay Conf. Tokyo I*, 871-901. Israel University Press. Jerusalem 1969.
28. Bower C.A., Gschwend F.B.: Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 1952, 16, 342-345.
29. Bradley W.F.: Diagnostic criteria for clay minerals. *Amer. Miner.* 1945, 30, 704-713.
30. Brindley G.W. (Editor): X-ray identification and crystal structure of clay minerals. *The Mineralog.Soc.*, London 1951.
31. Brindley G.W.: Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Min.* 1965, 6, 237-259.
32. Brown G.W. (Editor): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineralogical Society.* London 1961.
33. Buzagh A., Szepesi K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten. *Acta Chim. Hung.* 1955, 5, 287-298.
34. Camp D.C., Lehn van A.L., Rhodes R., Pradzyński A.H.: Inter-comparison of trace element determinations in simulated and real air particulate samples. *X-ray Spectrometry* 1975, 4, 123-137.

35. Carthew A.R.: Use of piperidine saturation in the identification of clay minerals by differential thermal analysis. Soil Sci. 1955, 80, 337-347.
36. Chrobak L.: Rentgeno-spektralne metody analizy chemicznej. Roczn.Glebozn., 1958, dod. do t. VII, 73-93.
37. Corey R.B., Jackson M.L.: Silicate analysis by a rapid semi-microchemical system. Anal.Chem. 1953, 25, 624-628.
38. Dechnik I., Stawiński J.: Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. Problemy Agrofizyki, 6, Wydawn. Zakład Narodowy im. Ossolińskich. Wrocław 1973.
39. De Endredy A.S.: Estimation of free iron oxides in soils and clays by the photolytic method. Clay Miner.Bull. 1963, 29, 209-217.
40. Dixon J.B., Seay W.A.: Identification of clay minerals in the surface horizons of four Kentucky soils. Soil Sci.Soc.Amer. Proc. 1957, 21, 603-607.
41. Dixon J.B.: Quantitative analysis of kaolinite and gibbsite in soils by differential thermal and selective dissolution methods. Clays Clay Miner. 1966, 14th Conf., 83-89.
42. Drever J.I.: The separation of clay minerals by continuous particle electrophoresis. Am.Miner. 1969, 54, 937-942.
43. Dyal R.S., Hendricks S.B.: Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index. Soil Sci. 1950, 69, 421-432.
44. Dyal R.S., Hendricks S.B.: Formation of mixed layer minerals by potassium fixation in montmorillonite. Soil Sci.Soc.Amer. Proc. 1952, 16, 45-48.
45. Edward A.P., Bremner J.M.: Dispersion of soil particles by sonic vibrations. J.Soil Sci. 1967, 18, 47-63.

46. Ekka K., Fripiat J.J.: Séparation granulométrique quantitative à la supercentrifugeuse du type „Sharpless”. C.R. 2^e Conf. Interafricaine des sols, 163-170. Leopoldville 1954.
47. Eliáš M., Štovík M., Zahradník L.: Diferenční thermická analýsa. Chem.rozb.nerost.sur., 12. Nakl. ČsAV, Praha 1957.
48. Erdey L., Paulik F., Paulik J.: Differential thermogravimetry. Nature 1954, 174, 885-886.
49. Ersepke Z.: Vysokofrekventní titrace. Chemie 1951, 7, 188-190.
50. Farmer V.C., Russell J.A.: Infrared absorption spectrometry in clay studies. Clays Clay Miner. 1967, 15, 121-142.
51. Farmer V.C. (Editor): The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. London 1974.
52. Paul H.: Mineral separation with asymmetric vibrators. Am. Miner. 1959, 44, 1076-1082.
53. Firsowa E.S.: Modyfikacja metody Drozdowa dla opriedielenia swobodnoej okisi železa. Pocz. 1956, 11, 73-75.
54. Follet E.A.C., McHardy W.J., Mitchell B.D., Smith B.F.L.: , Chemical dissolution techniques in the study of soil clays. Part I. Clay Min. 1965, 6, 23-34.
55. Fomin J.I.: BET-metod opriedielenija udielnoej powierchnosti glinistych minierałow i ich organominieralnych kompleksow. Pocz. 1972, 9, 132-135.
56. Foster M.D.: Geochemical studies of clay minerals: III. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites. Geochim. Cosmochim. Acta 1953, 3, 143-154.
57. Földvári-Vogl M.: The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta Geol. Acad. Hung. 1958, 5, 102.

58. Frank-Kameneckij V.A.: Rukowodstwo po rentgenowskomu issledowaniju mineralow. Nedra. Leningrad 1976.
59. Frankel R., Woldseth R.: Applications of nondispersive X-ray analysis. Research and Development. 1973, June, 38-42.
60. Fripiat J.J.: Surface properties of clays and gels. Trans. 7th Int.Congr.Soil Sci. 1960, IV, 502-511.
61. Garcia S.G., Camazano M.S.: Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulphoxide. Clay Miner. 1968, 7, 447-450.
62. Gard J.A. (Editor): The electron-optical investigation of clays. Mineralogical Society. London 1971.
63. Gâța E., Gâța G.: Séparation et détermination des sesquioxides libres des sols et des sédiments. Transactions 8th Intern. Congres of Soil Sci., Bucharest 1964, III, 49-61.
64. Gedrojo K.K.: Chemiczeskij analiz poczw. Izbr.soczin., 2, Moskwa 1955.
65. Gibbs R.J.: Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed. Clay Min. 1967, 7, 79-90.
66. Gieseking J.E. (Editor): Soil components, vol. 2. Inorganic components. Springer Verlag. New York 1975.
67. Gorbunow N.J.: Rentgenograficzeskij i elektronograficzeskij mietod izuczenija kolloidow. Poczw. 1946, 8, 501-514.
68. Gorbunow N.J.: Mietodyka razdielenija poczw i glin na frakcji dla rentgenograficzeskogo i termiczeskogo izuczenija. Poczw. 1950, 7, 431-435.
69. Gorbunow N.J.: Wysokodispersnyje minierały i mietody ich izuczenija. Izd.Akad.Nauk SSSR. Moskwa 1963. Glebowe minierały wysokodispersyjne i metody ich badania (przekład z ros.) PWPiL Warszawa 1967

70. Gorbunow N.J.: *Indywidualnyje i smieszannoszoistyje minierały w poczwach, ich diagnostika rentgenograficzskim mietodom.* Poczwow. 1968, 9, 104-117.
71. Gorbunow N.J.: *Minierałogija i kołloidnaja chimja poczw.* Izd. Nauka. Moskwa 1974.
72. Gradusow B.P.: *Rentgenostrukturnyje mietody izuczenija smieszannoszoistych minierałow.* Poczwow. 1971, 2, 105-119.
73. Gricajenko G.S., Zwjagin B.B., Bojarska R.W., Gorszkow A.J., Samotoin N.D., Frołowa K.J.: *Mietody elektronnoj mikroskopii minierałow.* Izd.Nauka. Moskwa 1969.
74. Grim R.: *Clay mineralogy.* McGraw-Hill Book Co.Inc. New York, Londyn 1953.
75. Guinier A.: *Théorie et technique de la radiocristallographie.* Dunod. Paris 1964.
76. Guyot A.: *Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption.* Ann.agron. 1969, 20, 333-359.
77. Hall J.L.: *High-frequency titration (theoretical and practical aspects).* Anal.Chem. 1952, 24, 1236-1240.
78. Hall T., Echlin P., Kaufmann R.: *Microprobe analysis as applied to cells and tissues.* Academic Press. London, New York 1974.
79. Halma G.: *A separation of clay mineral fractions with linear heavy liquid density gradient columns.* Clay Miner. 1969, 8, 59.
80. Harward M.E., Coleman N.T.: *Some properties of H- and Al-clay and exchange resins.* Soil Sci. 1954, 78, 181-188.
81. Hashimoto I., Jackson M.L.: *Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration.* Clays Clay Miner. 1960, 6, 102-113.
82. Hendricks S.B., Alexander L.T.: *A qualitative colour test*

- for the montmorillonite type of clay minerals. J.Amer.Soc. Agr. 1940, 32.
83. Henry N.F.M., Lipson H., Wooster W.A.: The interpretation of X-ray diffraction photographs. London 1961.
 84. Hofmann U., Klemen R.: Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen und Bentonit durch Erhitzung. Z.anorg.allg.Chem. 1950, 262, 95-99.
 85. International tables for X-ray cristallography, I-III. The Kynoch Press. Birmingham 1952, 1959, 1962.
 86. Iwanowa V.P., Kasatow B.K., Krasawina T.U., Rozinowa E.L.: Tiermiczeskij analiz mineralow i gornych porod. Izd.Nedra. Leningrad 1974.
 87. Jackson M.L.: Soil chemical analysis - advanced course. Publ. by the author, Dep. of Soils, Univ. of Wis., Madison 1956.
 88. Jarvis N.L., Draggsdorf R.D., Ellis R.Jr.: Quantitative determination of clay mineral mixtures by X-ray diffraction. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 1957, 21, 257-260.
 89. Jeffries C.D., Jackson M.L.: Mineralogical analysis of soils. Soil Sci. 1949, 68, 57-73.
 90. Jenkins R.: An introduction to X-ray spectrometry. Heyden. London, New York, Rheine 1974.
 91. Johan Z., Rotter R., Slánský E.: Analýza látek rentgenovými paprsky. SNTL. Praha 1970.
 92. Johnson A.H., Timmick A.: Stable high-frequency in titration apparatus. Anal.Chem. 1956, 28, 889-892.
 93. Kalous V.: Základy fyzikálně chemických metod. SNTL. Praha 1975.
 94. Karlak R.F., Burnett W.S.: Quantitative phase analysis by X-ray diffraction. Anal.Chem. 1966, 38, 1741-1745.

95. Kinter E.S., Diamond S.: A new method for preparation and treatment of oriented-aggregate specimens of soil clays for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci.* 1956, 81, 111-120.
96. Kinter E.S., Diamond S.: Gravimetric determination of monolayer glycerol complexes of clay minerals. Paper presented at the 5th Nat. Clay Conf. Urbana, III, 1956.
97. Klug H.P., Alexander L.E.: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. J. Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Ltd. London 1954.
98. Kochanovská A.: Zkoušení jemné struktury materiálu Roentgenovými paprsky; II vyd. Praha 1946.
99. Konta J.: Jilové minerály Československa. Nakl. ČSAV. Praha 1957.
100. Konta J.: Schnelle petrographische Identification der Tonminerale in den Anschliffen mittels Wasser und Ethylenglykoll. *Chemie d. Erde* 1956, 18, 179-193.
101. Kubisz J., Żabiński W.: Spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni. Wybrane zagadnienia z zakresu metodyki badań minerałów i skał (str. 78-90). Akad. Górniczo-Hutnicza. Kraków 1968.
102. Kunze G.W., Jeffries C.D.: X-ray characteristics of clay minerals as related to potassium fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1953, 17, 242-244.
103. Lai T.M., Mortland M.M., Timmick A.: High-frequency titration of clay minerals. *Soil Sci.* 1957, 83, 359-368.
104. Langier-Kuźniarowa A.: Termogramy minerałów ilastych. Wydawn. Geol. Warszawa 1967.
105. Lucas J., Camez T., Millot G.: Détermination pratique aux rayons X des minéraux simples et interstratifiés. *Bull. Serv.*

Carte Géol.Als.-Lorr. 1959, 12/2/, 21-31.

106. Mackenzie R.C., Farquharsen K.R.: Standardisation of differential thermal analysis technique. C.R.XIX Sesion Congr. Geol.Int. (Alger) 1952, 18, 183-200.
107. Mackenzie R.C.: Free iron oxide removal of soils. J.Soil Sci. 1954, 5, 167-172.
108. Mackenzie R.C.: Los minerales de la arcilla: su identificación y relaciones con la ciencia del suelo. *Annales de Edafologia y Fisiologia Vegetal*, 1954, XIII, 111-139.
109. Mackenzie R.C.: The thermal investigation of soil clays. *Agrochimica* 1956, 1, 1-22.
110. Mackenzie R.C.: Methods of separation of soil clays in use at the Macaulay Institute for Soil Research. *Clay Miner. Bull.* 1956, 1, 4-6.
111. Mackenzie R.C.: Modern method for studying clays. *Agrochimica* 1957, I, 305-327.
112. Mackenzie R.C.: The differential thermal investigation of clays. *Mineralogical Society*, London 1957.
113. Mackenzie R.C.: The evaluation of the mineral composition with particular reference to smectites. *Silicates Industriels*, 1960, 12-18, 71-74.
114. Mackenzie R.C.: The quantitative determination of minerals in clays. *Acta Univ.Carol., Geol.Suppl.* 1961, 1, 11-21.
115. Mackenzie R.C.: Differential thermal analysis data index „Scifax“. Cleaver Hume Press. London 1962.
116. Mackenzie R.C. (Editor): Differential thermal analysis. Vol. 1. Fundamental aspects. Academic Press. London 1970.
117. Mackenzie R.C., Mitchell B.D.: Differential thermal analysis. Vol. 2. Applications. Academic Press. London 1972.

118. Mc Euen R.B.: Dielectrophoretic behavior of clay minerals.
I. Dielectrophoretic preparation of mixtures. *Clays Clay Miner.* 1964, 12, 549-556.
119. MacEwan D.M.C.: The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals, with special reference to soil clay. *Journ.Soc.Chem.Ind.* 1946, 65, 298-304.
120. MacEwan D.M.C.: The effect of structural irregularities on the quantitative determination of clay minerals by X-rays. *Acta Univ.Carol., Geol.Suppl.* 1961, 1, 83-90.
121. Mc Lean E.O.: Interrelationships of potassium, sodium and calcium as shown by their activities in a beidellite clay. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 1951, 15, 102-106.
122. Mc Neal B.L., Young J.L.: Paper electrochromatography of clay minerals. *Nature* 1963, 197, 1132.
123. Marel van der H.W.: Quantitative differential thermal analysis of clay and other minerals. *Am.Miner.* 1956, 41, 222-244.
124. Marel van der H.W.: Quantitative analysis of the clay separate of soils. *Acta Univ. Carol., Geol.Suppl.* 1961, 1, 23-82.
125. Marel van der H.W.: Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Contr.Mineral. and Petrol.* 1966, 12, 96-138.
126. Mehra O.P., Jackson M.L.: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 1960, 7, 317-327.
127. Menzel R.G., Jackson M.L.: Mechanism of sorption of hydroxy cupric ion by clays. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 1951, 15, 122-124.
128. Meyers N.L., Ahlrichs J.L.: Correlation of X-ray, IR, DTA, DTGA and CEC observations on Al-hydroxy interlayers. *Proc.*

Int.Clay Conf. Madrid 1972, 549-559. .

129. Michiejew W.J.: Rentgenometricheskij opriedielitel' mineralow. Gosgeoltechizdat. Moskwa 1957.
130. Milne J.H., Warshaw CH.M.: Methods of preparation and control of clay mineral specimens in X-ray diffraction analysis. Proc. 4th Nat. Conf. Clays Clay Miner. (1955), 1956, 22-30.
131. Milner O.I.: Titration of sulphates (with aid of a high-frequency oscillator). Anal.Chem. 1952, 24, 1247-1249.
132. Mitchell B.D., Mackenzie R.C.: Removal of free iron oxide from clays. Soil Sci. 1954, 77, 173-184.
133. Mitchell W.A.: A method for quantitative mineralogical analysis by X-ray powder diffraction. Miner.Mag. 1960, 32, 492-499.
134. Mitra R.P., Rajagopalan K.S.: Origin of the base exchange capacity of clays and significans of its upper limiting value. Soil Sci. 1952, 73, 349-360.
135. Moenke H., Moenke L.: Einführung in die Laser-Mikro-Emissions-spectralanalyse. 2. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G. Leipzig 1968.
136. Mossman M.H., Freas D.H., Bailey S.L.: Orientig internal standard method for clay mineral X-ray analysis. Clays Clay Miner. 1967, 15, 441-453.
137. Nicholson W.A.P.: Experience of diffractive and non-diffractive quantitative analysis in the Cameca microprobe in microprobe analysis as applied to cells and tissues (str. 239-248). Editors: T. Hall, P. Echlin, R. Kaufmann, Academic Press. London, New York 1974.
138. Norrish K., Taylor N.H.: Quantitative analysis by X-ray.

Clay Miner.Bull. 1962, 5, 98-109.

139. Norrish K., Hutton J.T.: An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, 431-453.
140. Park G.R.: Electrophoretic separation and fractionation of clay mixtures. *Am.Miner.* 1969, 54, 1473-1476.
141. Pavel L., Smrž J.: Jílové minerály ve dvou hnědozemních profilech. *Sborník ČsAZV, Rostl. výr.* 1955, 28, 841-850.
142. Pavel L.: Některé poznámky k roentgenografické identifikaci půdních jílových mineralů „práškovou“ Debye-Scherrerovou metodou s válcovou komůrkou. *Sborník ČsAZV, Rostl.výr.* 1958, 4 /31/, 117-126.
143. Pavel L., Kozák J.: Chemical composition of the layers in a soil thin section and in an iron-manganese concretion as determined by two microanalytical methods. *Rostl. výroba* 1974, 20, 543-550.
144. Peter E., Kalman A.: Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent system. *Acta Chimica Acad.Sci. Hungarica* 1964, 41, 4.
145. Pham Thi Hang, Brindley G.W.: Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.* 1970, 18, 203-212.
146. Pinsker Z.G.: Elektronograficzieskije issledowanija struktury wieszczestwa. *Priroda* 1954, 35-44.
147. Pinsker Z.G.: Fizyczne podstawy i metody współczesnej elektronografii. *Zagadnienia rentgenografii strukturalnej* (str. 363-397). Zakład Naukowy im. Ossolińskich. Wrocław 1960.
148. Pinta M. (Editor): Atomic absorption spectrometry. Adam

- Hilger. London 1975. Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowanie w analizie chemicznej (tłum. z franc.). PWN.Warszawa 1976.
149. Plas van der L., Reeuwijk van L.P.: From mutable compounds to soil minerals. *Geoderma* 1974, 12, 385-405.
 150. Post D.F., White J.L.: Quantitative mineralogical analysis of soil clays. *Proc.Indiana Acad.Sci.* for 1967, 1968, 77, 405-411.
 151. Princen L.H. (Editor): Scanning electron microscopy of polymers and coatings. Interscience Publishers. New York 1971.
 152. Procházka S.: Sledování průběhu dehydratace a možnosti jeho použití jako zkušební metody v keramice. *Sborník prací z techn. silikátů* (str. 76-80). SNTL. Praha 1954.
 153. Przibil R.: Komplexony v chemické analýse. Nakl. ČSAV.Praha 1957.
 154. Przybora E.: Rentgenostrukturalne metody identyfikacji minerałów i skał. Wydawn.Geol., Warszawa 1957.
 155. Reilley C.N., McCurdy W.H.: Principles of high-frequency titrometry. *Anal.Chem.* 1953, 25, 86-93.
 156. Rich C.I.: Determination of (060) reflections of clay minerals by means of counter type X-ray diffraction instruments. *Amer.Mineral.* 1957, 42, 569-570.
 157. Rich C.J., Kunze G.W. (Editors): Soil clay mineralogy. Univ. N.Carolina Press, Chapel Hill,N.C. 1964.
 158. Robert M., Barshad I.: Sur les propriétés et la détermination des minéraux argileux 2/1 expansibles (vermiculites-smectites). *C.R.Acad.Sci.* 1972, 275, série D, 1463-1465.
 159. Robert M., Tessier D.: Méthode de préparation des argiles des sols pour des études mineralogiques. *Ann.agron.* 1975, 25, 859-882.

160. Robert M.: Principes de détermination qualitative des minéraux argileux a l'aide des rayons X. Ann. agron. 1975, 26, 363-399.
161. Roy B.B., Das S.C.: Electrochemical properties of hydrogen clays from Indian black cotton soil. Soil Sci. 1952, 74, 351-358.
162. Rubeška I., Moldán B.: Atomic absorption spectrophotometry. English translation edited by P.T.Woods. Iliffe Books LTD, London; SNTL, Prague 1969.
163. Sandhoff H.: Konduktometrische Bestimmung des T-Wertes von Böden und Bodenbestandteilen. Zft PflErnähr., Düng., Bodenk., 1953, 62, 1-19; 1954, 67, 24-38.
164. Schoen U.: Kennzeichnung von Tonen durch Phosphatbindung und Kationenumtausch. Zft PflErnähr. Düng., Bodenk. 1953, 63, 1-17.
165. Schroeder D.: Neue Methoden zur Bestimmung der Tonminerale im Boden. Zft PflErnähr. Düng., Bodenk. 1954, 64, 209-216.
166. Schwertmann U.: Differenzierung des Eisenoxides des Bodens durch Extraction mit Ammonium-oxalat Lösung. Zft PflErnähr., Düng., Bodenk., 1964, 105, 194-202.
167. Sedleckij I.D.: Rentgenograficzeskij, elektronograficzeskij i termiczeskij metody opriedielenija struktury i minierałogiczeskogo sostawa kołkoidow poczw. Sowriemiennye metody... T, IV, wyp. 1, 47-85. Moskwa 1945.
168. Sedleckij I.D.: Metody opriedielenija kołkoidno-dispersnych minierałow. Kijew 1955.
169. Servant J.M., Meny L., Champigny M.: Energy-dispersion quantitative X-ray microanalysis on a scanning electron microscope. X-ray Spectrometry 1975, 4, 99-107.
170. Skawiński R.: Nowa metoda w barwnikowej analizie minerałow

ilastych. Spraw. z Pos.Oddz.PAN w Krakowie, 1966, styczeń-czerwiec, 248-251.

171. Smothers W.J., Yao Chiang M.S.: Handbook of differential thermal analysis. Chemical Publishing Co. New York 1966.
172. Stępniewski M.: Rentgenograficzna ilościowa analiza fazowa. Z badań petrograficzno-mineralogicznych i geochemicznych. 1967, T. III, 139-147.
173. Stoch L.: Niektóre zagadnienia termicznej analizy różnicowej minerałów. Arch.Miner. 1957, 31, 185-228.
174. Stoch L.: Minerály ilaste. Wydawn.Geolog. Warszawa 1974.
175. Šatava V.: Určení nerostného složení zemin X-paprsky. Sborník prací z techn.silikátů. SNTL. Praha 1954.
176. Šiške V., Proks I.: Nove zariadenie pro diferencialnu termicku analýsu. Chem.zvesti 1958, 12, 185-189.
177. Szukiewicz M.M.: K woprosu ob issledovanii glinistych mineralow pri pomoszczi krasitielej. Dokł. An SSSR 1954, 94, 327-328.
178. Tabikh A.A.: Quantitative analysis of soils and clay minerals by X-ray emission spectrography. Transactions 8th Intern.Congr.Soil Sci., Bucharest 1964, II, 5-18.
179. Talvenheimo G., White J.L.: Quantitative analysis of clay minerals with the X-ray spectrometer. Anal.Chem. 1952, 24, 1784-1789.
180. Tamura T.: Identification of the 14 Å clay mineral component. Amer.Min. 1957, 42, 107-110.
181. Tertian R.: A self-consistent calibration method for industrial X-ray spectrometric analysis. X-ray Spectrometry 1975, 4, 52-61.
182. Theisen R.: Quantitative electron microprobe analysis. New York 1965.

183. Thorez J.: Phyllosilicates and clay minerals. A laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis. G. Lelotte. Dison 1976.
184. Thorez J.: Practical identification of clay minerals by X-ray diffraction - a flow sheet. G. Lelotte. Dison 1976.
185. Tokarski J.: Principles of thermal analysis of soils. Bull. de l'Acad. Pol. Cl. d. Sc. Math. et Nat., Ser. A, 1951.
186. Tokarski J.: Sprawność nowej termoanalizy wagowej w ilościowych badaniach materii glebowej. Roczn. Nauk Roln. 1960, 82, 1-21.
187. Tołkaczew S.S.: Tablicy międzypłaskostnych rasstojanij. Leningrad 1955.
188. Toth S.J.: The effect of free iron oxide removal on some properties of soil colloids. Soil Sci. 1939, 48, 385-401.
189. Tran-Vinh-An, Ndejuru E.: Analyse granulométrique de la fraction argileuse par centrifugation en flux continu. Pédologie 1972, 22, 366-382.
190. Trudy pierwszego sowieszczanija po tiermografii (praca zbiorowa). Moskwa 1955.
191. Trzebiatowski W., Łukaszewicz K.: Zarys[®] rentgenograficznej analizy strukturalnej. Wydawn. Górniczo-Hutnicze. Katowice 1960.
192. Veniale F., Marel van der H.W.: Identification of some 1/1 regular interstratified trioctahedral clay minerals. Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo 1969, 1, 233-244.
- 192a. Waksmundzki A.: Metoda chromatografii gazowej w zastosowaniu do badań fizykochemicznych. Chromatografia gazowa (str. 174-195). Wydawn. Czasopism Techn. NOT. Gdańsk 1971.

193. Warshaw C.M., Roy R.: Classification and a scheme for the identification of layer silicates. *Geol.Soc.Am.Bull.* 1961, 72, 1455-1492.
194. Watson J.R.: Ultrasonic vibration as a method of soil dispersion. *Soil Fertil.* 1971, 34/2/, 127-134.
195. Weaver C.E.: The distribution of mixed-layer clays in sedimentary rocks. *Am.Min.* 1956, 41, 202-221.
196. Weaver C.E., Polard L.D.: The chemistry of clay minerals. *Developments in sedimentology*, 15. Elsevier. Amsterdam 1973.
197. Webb T.L., Mackenzie R.C.: Comparative performance of nickel and porous alumina sample holders for differential thermal analysis. *Nature* 1954, 174, 686.
198. West P.W., Senise P., Burkhalter T.S.: Determination of water in alcohols. *Anal.Chem.* 1952, 24, 1251-1252.
199. Wiedzeniejewa N.E., Ratiejew M.A.: Identifikacja dispiersyjnych minerałów glin s pomoszczju krasitielej na osnowie danych spektrofotometrii. *Dokł. AN SSSR* 1950, 71, 142-144.
200. Wiedzeniejewa N.E., Wikułowa M.F.: Metoda issledowanija glinistych minerałów s pomoszczju krasitielej i jewo pri-mienienije w litologii. Moskwa 1952. Metoda badania minerałów ilastych za pomocą barwników i jego zastosowanie w litologii (tłum. z ros.). Wydawn.Geol. Warszawa 1954.
201. Willis A.L., Pennington R.P., Jackson M.L.: Mineral standards for quantitative X-ray diffraction analysis of soil clays. *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.* 1948, 12, 400-406.
202. Woolfson M.M.: An introduction to X-ray crystallography. Cambridge Univ.Press. Cambridge 1970.
203. Woolson E.A., Axley J.H.: Clay separation and identification by a density gradient procedure. *Soil Sci.Soc.Amer. Proc.* 1969, 33, 46-48.

204. Zussman J. (Editor): Physical methods in determinative mineralogy. Academic Press, London 1967.
205. Zwjagin B.B.: Elektronograficzeskoje issledowanije minieralow montmorikłonitowej grupy. Dokł. AN SSSR 1952, 86, 149-152.
206. Zwjagin B.B.: Strukturnyj analiz minieralow mietodom elektronografii. Trudy wsiesojuz.sowieszcz.... (str. 109-119). Gosgeoltechizdat. Moskwa 1955.
207. Zwjagin B.B.: Electron-diffraction analysis of clay mineral structures. Plenum. New York 1967.

Spis treści

	str.
WSTĘP	5
PRZYGOTOWANIE GLEB DO ANALIZY MINERALOGICZNEJ I METODY BA-	
DANIA FRAKCJI ILASTEJ	6
Skład frakcji ilastej	6
Metody wydzielania i wstępnego przygotowywania frakcji ilastej	6
Metody badania frakcji ilastej	9
METODY RENTGENOGRAFICZNE	10
Rodzaje metod	10
Zasada metod	11
Aparatura i rejestracja wyników	13
Przygotowywanie preparatów do ekspozycji	17
Interpretacja wyników badań	19
METODY TERMICZNE	25
Metody oparte na pomiarze zmian wagowych substancji pod wpływem zwiększania temperatury (izotermiczna dehydra- tacja, termograwimetria, termograwimetria różniczkowa).	26
Metoda oparta na określaniu efektów cieplnych reakcji, przebiegających w badanych substancjach przy zwiększa- niu temperatury (DTA)	28
Metody oparte na określaniu zależności niektórych fi- zycznych właściwości substancji od temperatury	33
METODY ELEKTRONOWE	33
Elektronografia	33
Mikroskopia elektronowa (TEM, SEM)	35

METODY FIZYKOCHEMICZNE	43
Metody koloidalnej chemii	43
Metody elektrochemiczne (miareczkowanie)	44
Metody adsorpcji barwników (barwienie).	46
Metody określania sorpcji płynów i gazów (płynów polarnych, azotu)	48
Inne metody fizyczne	50
ANALIZY CHEMICZNE	51
Pełna analiza chemiczna	51
Analiza chemiczna składników ekstrahowanych	56
Oznaczanie pojemności sorpcyjnej	56
MOŻLIWOŚCI ILOŚCIOWEJ ANALIZY MINERALOGICZNEJ FRAKCJI	
ILASTYCH	59
WNIOSKI KOŃCOWE	63
PISMIENNICTWO	68

Dotychczas ukazały się następujące numery

PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwięzłość gleby jako czyn-

18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz -- Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno porowatych i metody ich pomiaru.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystywanie syntetycznych środków do ulepszania gleb.

Problemy Agrofizyki można nabyć w Księgarni OR PAN
Pałac Kultury i Nauki, 00-901 Warszawa