

## SZEMLE

### Talajminták előkészítése agyagásványok röntgendiffrakciós és DTA-módszerrel történő meghatározásához

A talajtani szakirodalomban mind nagyobb jelentőséget tulajdonítanak az agyagásványok meghatározásának. A talajok sok fizikai, fiziko-kémiai és kémiai tulajdonsága (mint pl. vízáteresztő képesség, nedvesség tartalom, tápanyag tartalom, adszorpciós és deszorpciós képesség) közvetlen vagy közvetett formában a talajok mikroásványaival kapcsolatba hozható. A talajok mikroásványainak, s ezek között az agyagásványoknak legcélszerűbb meghatározási módszerei a röntgendiffrakció és a differenciál termikus elemzés. A röntgen és DTA vizsgálatok alkalmazhatóságának, pontosságának kritériuma a megfelelő előkészítési módszerek kidolgozása, rendszerbe foglalása és ezek megfelelő, az előírt feltételek között történő alkalmazása.

A legelső felvetődő probléma az agyagásványok meghatározásához legcélszerűbb mechanikai frakció kiválasztása. Természetesen az a mérettartomány a legmegfelelőbb, amelyben a talajban levő mikroásványok, elsősorban az agyagásványok a legnagyobb gyakorisággal megtalálhatók. Az agyagásványok általában igen diszperz állapotúak, természetesen tehát, hogy a durvább frakciók vizsgálata nem célszerű, hiszen a túlnyomó többségben levő kvarc és egyéb primer ásvány lefedi az agyagásványok jellemzőit, akár kémiai, akár műszeres vizsgálatokról van szó. A kolloid frakcióban a legdiszperzebb ásványok, a montmorillonit típusúak mintegy 60—70%-a, a többi agyagásványnak pedig csak 30—50%-a található meg [10, 11]. A kolloid és kolloid előtti, ún. agyagfrakció az összes agyagásványok mintegy 80—85%-át tartalmazza. A leggyakrabban használt mérettartomány a kisebb mint  $1\mu$  és  $2\mu$ . Utóbbiban, különösen a kaolinit típusú agyagásványok miatt néhány %-kal több agyagásvány jelentkezik, azonban ez a mennyiségi eloszlást lényegesen nem befolyásolja. Mi vizsgálateinkben  $< 1\mu$ -os frakciót választottuk, mivel a talajok egyéb jellemzőit, így mechanikai összetételüket is meghatározzuk, s laboratóriumunkban a mechanikai elemzésnél a

$< 1\mu$ -os frakció is meghatározásra kerül, így a mikroásványtani összetétel a mechanikai elemzés adataival összehasonlítható. Vizsgálatokat végeztünk más mérettartományokkal is. Az 1—5 mikronos mechanikai frakció elemzése alkalmával azonban a kvarc és földpátok mennyisége annyira megnő, ugyanakkor az agyagásványok mennyisége oly mértékben lecsökken, hogy az a meghatározás pontosságát befolyásolja.

Az 1 mikronnál kisebb frakció leválasztásának előfeltétele, hogy a talaj mentes legyen mindenféle ragasztóanyagtól, amely az ásványi szemecskéket összecementálja. Ilyen kötőanyag lehet a mész, a vas- és alumíniumhidroxidok és a különböző humuszanyagok. A leválasztás előtti előkészítés fizikai és kémiai komplex behatást jelent. Célszerű tehát a szerves anyag elbontása, ami általában hidrogénperoxiddal történik, valamint a karbonátok elronesolása 10%-os sósav oldattal. Felvetődik természetesen a kérdés, nem befolyásolja-e a savas kezelés az agyagásványok szerkezetét? NEMESNÉ-SZÉKELY ÁGNES vizsgálatai szerint [20] 2 hétig tartó sósavas kezelés hatására a kaolinit és illit típusú agyagásványok semmilyen változást nem szenvednek, montmorillonitnál a rács kismértékű fellazulása tapasztalható, ami, ha a kezelés melegítéssel jár, növekvő tendenciájú.

Az agyagfrakció leválasztásának előkészítésénél a sósavas kezelés szobahőfokon, kb. 1 órán keresztül történik, s így lényeges változást nem okoz. Nagyobb problémát jelent viszont az, hogy a cementáló mész roncsolásával egyidejűleg a karbonát tartalmú ásványok is elbomlanak. Bizonyos szempontból ez jó, mivel jelenlétük, különösen termikus elemzésnél zavaró hatású, káros azonban, mert a karbonátok vizsgálata egyes esetekben genetikailag is érdekes lehet. Ezért, ha a talajban a kalcit és a dolomit mennyiségét is vizsgálni kívánjuk, más előkészítési módszert, pl. az ultrahangos diszpergálást kell alkalmazni. Erre a későbbiekben még kitérünk.

A sósavas kezelésnél a pezsgés meg-

szűnte után a sósavat kimossuk és gondoskodunk a talaj peptizálásáról. A talajkolloidok peptizációja a koagulatorok helyettesítésén alapszik. A peptizáció nem könnyű feladat, különösen nagy sótartalmú talajok esetében. A kémiai reagensok annál jobban peptizálnak, minél jobban növelik a talajkolloidok töltését és nehezen oldódó formában lekötik az adszorpciós komplexumból kiszorított koaguláló kationokat, elsősorban a kalciumot és magnéziumot. Teljes peptizáció Na-mal való telítés után érhető csak el [18]. Legjobb határfokú a Na-hexa-meta-foszfáttal történő diszpergálás. GRABAROV [13] vizsgálataiban a mész eltávolítása nélkül a reagenssel történő egyszerű rázatással igen jó diszpergáltságot kapott. Összehasonlításként az 1 mikronnál kisebb frakció mennyiségét határozta meg. SHALY [26] különböző Na-vegyületeket hasonlított össze, s ezzel egyidejűleg ultrahangos diszpergálást is alkalmazott. Megállapította, hogy az ultrahangos kezelés hatására az aggregátumok jobban elbomlanak, a durva és finom részek szétválasztása eredményesebb, mint más módszerekkel. Megvizsgálta az ultrahangos kezelés hatását a kristályrácsra, s megállapította, hogy rövid ideig tartó (4 perc) behatás a kristályrácsot nem károsítja meg. Mint diszpergáló anyagot, mind a Na-hexa-meta-foszfátot, mind a Na-hidroxidot megfigyeltek találta.

Talajtani vizsgálatoknál általában nemcsak a finom diszperz frakció ásványtani összetételét határozzuk meg, hanem a frakció kémiai elemzését is el kell végezni. Ebből a szempontból nem célszerű a talajrészecskék fémionos telítése. Ezért a leiszapolás előtt a talajok agyagásvány vizsgálatával foglalkozó kutatók egy része kémiai diszpergálás helyett mechanikai diszpergálást alkalmaz [8, 6], vagyis a nedves, pépes állapotú talaj alapos eldörzsölését végzi. Ekkor megszűnik az aggregátumok egyes részeinek orientáltsága, s ugyanakkor növekszik az adszorbeált kationok hidratáltsága. Javasolni lehet a talajpép eldörzsölése mellett ultrahangos kezelést is, ami a diszpergáltságot kétségtelenül növeli.

Az igen alapos eliszapolás után kerülhet sor az 1 mikronnál kisebb rész leválasztására. Ez történhet egyszerű ülepítéssel eljárással [9], amikor 24 órás állás után a talajszuszpenzió felső 7 cm-ét kell leszívni. Leválasztható a megfelelő szemcsenagyságú rész átfolyós centrifuga segítségével, az alábbi egyenlet figyelembevételével [7]:

$$t = \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1}}{3,81 n^2 r^2 (d_1 - d_2)},$$

ahol  $\eta$  = viszkozitás

$r$  = részecske sugara

$d_1, d_2$  = az anyag és víz fajtsúlya

$n$  = fordulatszám/min.

$R_1, R_2$  = befolyó nyílás és folyadék-köpeny sugara

$t$  = átfolyási idő

OBR vizsgálatai szerint [21] háromszori centrifugázással a megfelelő szemcseméretű frakció 80–90%-a kinyerhető.

A megfelelő méretű frakció ülepítéssel történő leválasztásánál a leszívás után szükséges a diszperz részecskék koagulálása. Az előkészítésnek ezt a fázisát lehet rendszerint felhasználni a finom frakció kationokkal való telítésére, amelyek a további vizsgálatok szempontjából szükségesek.

Az agyagásványok egymáshoz szerkezetileg igen hasonló réteges felépítésűek. Az egyes ásványokban lehetséges a kationok izomorf cseréje. Ez az ásványok belső felületén megváltoztathatja a töltések nagyságát, s ezzel egyidejűleg a duzzadó-képességet, s az adszorpció képességet is jelentősen befolyásolhatja. A különböző agyagásványok felismerése szempontjából is igen nagy jelentősége van az adszorbeált kationok milyenségének és mennyiségének. Természetes tehát, hogy számos kutató foglalkozott a különböző kationok agyagásványokra gyakorolt hatásának vizsgálatával.

BOGOKINA [3] az agyagásványok optikai tulajdonságainak változását vizsgálta, a kicserélhető kationok összetételétől függően. Megállapította, hogy az optikai állandók (pl. törésmutató, visszaverő képesség) csökkenése egybeesik az adszorbeált kationok ionrádiuszának csökkenésével illit és különösen montmorillonit esetében. Kaolinit optikai állandóinak változását nem tapasztalta.

CAILLERE és HENIN [4] megállapították, hogy a kaolinitnek 950°-nál jelentkező exoterm effektusa, amely a rács átkristályosodására jellemző, kalcium, vas és kálium hatására csökken; hidrogén, alumínium és ammónia adszorpciójakor pedig növekszik. Montmorillonit esetében a Na- és Al-adszorpció csökkenti az első endoterm effektus hőmérsékletét, a második endoterm effektusét növeli, a harmadikét pedig szintén csökkenti.

BARSHAD [2] vizsgálatai szerint az egyvegyértékű alkáli fém kationokkal telített montmorillonit első endotermája egyágú, míg a kétvegyértékű alkáli földfém kationokkal telített montmorillonit első endoterm csúcsa kétfokozatú. A vizsgálatok eredményei érthetőek, ha figyelembe vesz-

szük, hogy az első endoterm csúcs részben az adszorbeált és a rétegek közötti víz eltávolítása, részben pedig a lecserélhető pozícióban levő kationok hidrátburkának dehidratációja miatt jött létre. A kétvegyértékű kationoknál a kationok dehidratációja általában magasabb hőfokon történik, mint az egyvegyértékűeknek.

MACKENZIE [17] megállapította, hogy montmorillonit esetében a második endoterm csúcs hőmérséklete az adszorbeált ionok rádiuszainak parabolikus függvénye, függetlenül azok vegyértékétől.

SURIGINA [26] vizsgálataiban a különböző agyagásványok termoeffektusait vizsgálta H, Na és Ca-ionokkal történő telítés után és Barshaddal megegyező eredményre jutott.

A kutatások eredményei lehetővé teszik, hogy a vizsgálatoknál bizonyos mértékig következtetni lehessen az adszorbeált kationok milyenségére, mennyiségére s az agyagásványok szerkezetére gyakorolt hatására.

Az agyagásványok, mint ismeretes, tetraéderes és oktaéderes rétegek váltakozásából állnak. A rétegek közti viszony lehet 1 : 1; 2 : 1; 2 : 2. Egy-egy ilyen rétegcsoport, amelyet pakettnek nevezünk, a közöttük levő vízzel és adszorbeált kationokkal együtt ásványonként jellemző vastagságú, s ez a röntgenvizsgálatoknál mint (0,001) reflexió, ún. bázisreflexió jelentkezik. A bázisreflexió helye tehát jellemző az adott agyagásványra. Különböző kationokkal való telítésnél a pakett vastagsága, tehát a bázisreflexió nagysága is megváltozik.

RICH és KUNZE [25] megállapításai szerint a Ca- vagy Mg-mal telített agyagásványok bázisreflexiói nagyobbak, mint az alkáli fém ionokkal telítetteké. Glicerinnel vagy más szerves polihidroxiddal való telítésnél a duzzadó rácsú ásványoknál a bázisreflexió jelentősen megnövekszik, melegtésnél viszont, az elvesztett víz hatására csökken. Nagyobb hőfokon történő izzításnál egyes agyagásványok kristályrácsa elbomlik, másoké viszont megmarad.

Fenti vizsgálatok eredményeit figyelembevéve, s azokat kipróbálva istenmezei bentonit, füzérradványi illit és bombolyi kaolinit mintákat telítettünk H, K, és Mg-ionokkal. Röntgendiffrakciós vizsgálatoknál a legélesebb és leghatározottabb reflexiókat a Mg-mal telített minták adják. Ez vonatkozik mind a bázisra, mind a magasabb rendű reflexiókra. A K-ionokkal telített minták ennél valamivel gyengébb képet mutatnak, a H-ionokkal telítettek adják viszont a leghatározatlanabb, legdiffúzabb reflexiók sort. Termikus elemzéseknél az irodalmi adatoknak megfelelő képet

kaptunk. Véleményünk szerint  $\epsilon$  leegyszerűbb, s a természetes állapot ak leginkább megfelelő képet a hidrog' nel telített minták mutatják.

Fentiek figyelembevételével a leiszapolt kolloidok koagulálását kémiai és DTA vizsgálatokhoz néhány csepp 10%-os sósav hozzáadásával végeztük, röntgenvizsgálatokhoz pedig normál magnéziumkloriddal. A koagulálás befejezése után a sósav és Mg-só felesleget deszt. vízzel alaposan ki kell mosni, a klorid-reakció megszüntéig.

Különösen a röntgen diffrakciós, de a termikus vizsgálatoknál is lényeges, hogy minél tisztább, élesebb felvételünk legyen. Ennek érdekében a finomfrakció további kezelését kell elvégezni. Az agyagásványok egymáshoz igen hasonló szerkezetű, általában nem túlságosan jól kristályosodott ásványok, s mivel a primer ásványokhoz viszonyítva jóval kisebb energia szükséges mállásukhoz éppen úgy, mint keletkezésükhöz [29] a talajtani folyamatokban elsősorban ezek az ásványok változnak meg. Ezért a talajokban sokszor rosszul kristályosodott, átalakulóban levő ásványokkal van dolgunk. A talajokban rendszerint nem egy agyagásvánnyal találkozunk, hanem különféle típusúakkal. A szerkezet hasonlósága miatt mind a röntgenreflexiók, mind a hőeffektusok mint néhány (ásvány hatás) szuperpozíciója jelentkeznek. Törekedni kell tehát arra, hogy a vizsgálatoknál kapott röntgenfelvételek és termogramok a lehető legtisztábbak legyenek, tükrözzék az agyagásványok egyedi jellemzőit. Ilyen lelet pl. a reflexiók különböző diffúzitása, gyenge, de jellemző reflexiók észlelése, kis termoeffektusok kimutatása vagy az effektusok kismértékű hőmérsékleti változásai. Ennek érdekében szükséges az ásványszemcséken levő amorf vas és alumíniumhidroxid, valamint kovasav hártvány eltávolítása, ami a felvételeket jelentősen javítja. A hidroxidhártványakat TAMM-féle oxálsavas reagenssel célszerű eltávolítani. Ezt a módszert az irodalmi adatok [5, 12, 14, 28] és saját vizsgálataink alapján a legmegfelelőbbnek találjuk. Egyaránt jó ugyanis a vas és alumíniumhidroxidok kioldására, ugyanakkor a legkevésbé károsítja meg az agyagásványokat.

A TAMM-féle oldattal való kioldás leírása: 3 g bemért anyaghoz 150 ml Tamm-féle reagenst adunk (26 g oxálsav és 59 g ammóniumoxalát 2000 ml vízben feloldva, az oldat pH-ja 3,2). Egy órai rázatás után centrifugálunk, majd ismét 150 ml reagenst hozzáadva 1 óráig rázatjuk. Ezt a műveletet háromszor ismételjük meg.

Az amorf kovasav kioldását JACKSON-módszere szerint célszerű elvégezni [15] Nikkel tégelybe 0,1 g anyagot mérünk, hoz-

zúadunk 30 ml 0,5 n Na-hidroxidot és 3 percig forraljuk. A melegítés maximális időtartama 5 perc lehet. Az eljárást addig ismételjük, amíg 1 g anyagot nem mérünk be. A forralás után az oldatot a Ni-tégelyben gyorsan lehűtjük, majd lecentrifugáljuk.

Az így előkészített finomfrakció nem tartalmaz már amorf anyagokat, amelyek lefedhetik a vizsgálatoknál jelentkező jellemző adatokat. Talajtani vizsgálatoknál azonban nem kis jelentőségük van a talajok amorf anyagainak, ezért szükséges esetben a kivonatból lehetséges az amorf kovásvav és hidroxidok meghatározása. Röviden utalunk az általunk legjobbnak tartott módszerekre: a kovásvav JACKSON módszer szerint ammóniummolibdátal klorimetriásan határozható meg. A TAMM-féle kivonattól a vasat szulfoszalicilsavas módszerrel célszerű meghatározni, a BABKO-FILIPENKO [1] módszerkönyvben leírtak szerint. Alumínium meghatározására legcélszerűbbnek a PRITCHARD által javasolt módszert tartjuk [23] xilenol-narancs indikátorral, 3,8 pH-nál, spektrofotometrián.

A vizsgálatra kerülő agyagfrakcióból orientált mintákat készítettünk. Az orientációt egyszerűen lehet elérni oly módon, hogy üveglapra vizes szuszpenziót viszünk fel, s a szuszpenzióban a részecskék ülepedése a lemezes szerkezet miatt bizonyos irányban orientáltan történik. A mintákat lassan szárítjuk, hogy ne repedezzen meg, s egyenletesen fedje az üveglemezt. Célszerű 0,2–0,3 mm-es vastagság elérése. Az orientált mintákat glicerinnel telítjük úgy, hogy 5%-os glicerines oldatot egyenletesen a mintára permetezzünk és lassan kiszárítjuk. Utóbbi művelet az agyagásványok identifikálása miatt szükséges, ugyanis a duzzadó hatású ásványok a glicerinnel való telítés hatására bázisreflexiójukat jelentősen megnövelik. Pl. montmorillonit és klorit bázisreflexiója egyaránt 14 Å, glicerines telítésnél a montmorillonit reflexiója 17,6 Å-re megnövekszik, míg a klorit nem változik. 550°-on történő 2 órai hőkezeléssel a montmorillonit reflexiója 10 Å-re esik. Leghelyesebb, ha mindhárom műveletet egyazon mintán végezzük.

A fentebb leírtak elvégzése után lehetőségünk van az agyagásványok kvalitatív meghatározására;

A vermikulit bázisreflexiója 14 Å, glicerines telítésnél csak kismértékig duzzad 14,5-re. A klorit viszont, amelynek szintén 14 Å a bázisreflexiója, egyáltalán nem duzzad, hevítés után nem zsugorodik, de a bázisreflexió intenzitása megnő. Meleg sósvavas kezelés után a klorit reflexiói nem jelentkeznek.

A csillámok, hidrocsillámok bázisrefle-

xiója 10 Å-nél jelentkezik, nem duzzad, hevítés után nem zsugorodik.

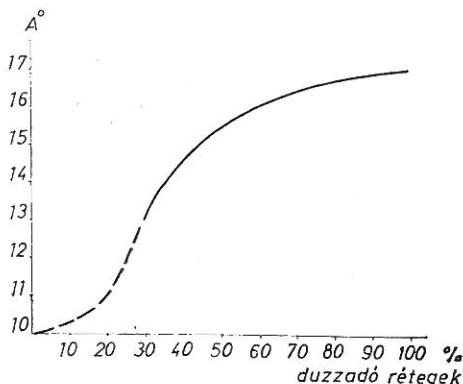
A kaolinit 7 Å-nél jelentkezik, nem duzzad, 550°-os hevítés után a kristályrács elbomlik, röntgenamorf állapotúvá válik. Figyelembe kell venni azonban, hogy a 7 Å egyszersmint másodrendű reflexiója a kloritnak is, s vannak olyan kloritok, amelyeknél hevítés után szintén csak a bázisreflexió jelentkezik, más vonal nem mutatkozik. Világos tehát, hogy több agyagásvány esetében az egyszerű identifikálás sem könnyű feladat, s mindig az összes adatok figyelembevételére szükséges, vagyis a röntgendiffrakciós, a termikus és kémiai elemzések eredményeinek összevetése.

Bonyolítja a kiértékelést, hogy a talajokban többnyire nem tiszta formában vannak jelen az agyagásványok, hanem kevert rétegű közberétegződött képződményekkel találkozunk. WEAVER [29] 6000 üledékes kőzetből származó minta adatait vizsgálva megállapította, hogy ezek kb. 70%-a kevert rétegű ásvány volt.

A közberétegzett ásványok lehetnek rendezettek, amikor az egyik ásványra jellemző pakett követi a másik ásványból származó pakettet vagy rendszertelenül közberétegzettek. A közberétegzett ásványok számos típusa fordul elő: kettős, hármas vagy több közberétegződés, duzzadó, nem duzzadó kapcsolat.

Leggyakrabban előforduló a klorit-montmorillonit, klorit-vermikulit-montmorillonit, illit-montmorillonit típusok. A közberétegzett ásványok általában a tiszta agyagásványokkal együtt fordulnak elő. Rendezett közberétegzés esetén a bázisreflexió, s valamennyi rácsfák távolság a közberétegzett ásványok bázisainak összege pl. illit-montmorillonit esetében  $10 + 14 = 24$  Å. A rendezetlen forma sokkal gyakoribb. Ilyenkor nincs határozott periódicitás, az eredő bázisvonal a kevert rétegű ásványokban levő komponensek relatív mennyiségétől függ. Így pl. illit-montmorillonit esetében előfordulhat 11-es reflexió, ami glicerines telítésnél 13–14 Å-re változhat. A bázisreflexió értékének alakulása lehetőséget adhat a relatív mennyiségek becsülésére. OUIVER grafikus értékelést javasolt. Az x-tengelyen az adott közberétegzett ásvány duzzadó és nem duzzadó rétegeinek viszonya, a függőleges tengelyen pedig glicerinnel telített állapotban a bázisreflexió nagysága van feltüntetve. E módszerrel jó közelítést lehet elérni. Pontosabb számítás lehetséges FOURIER-transzformáció segítségével [16], ez a módszer azonban feltételezi, hogy valamennyi réteg struktúr faktora egyforma, ami a valóságban általában nem érvényesül, azonkívül a számításokhoz legalább 4–5 magasabb rendű reflexió szük-

séges, ami közberétegzett ásványok esetében szintén igen ritkán fordul elő. Talajoknál, ahol rendszerint az átalakulás valamilyen stádiumában levő agyagásványok tételezhetők fel, amelyeknek pl. diszperzitásfoka, kristályosodottsága különböző, ami viszont a jelentkező reflexiók intenzitását, diffúz voltát erősen befolyásolja, úgy gondoljuk, a valóságnak inkább megfelelő aközéltető módszer alkalmazása.



1. ábra

Duzzadó rétegek százalékos aránya a bázisreflexió alapján [14]. Vízszintes tengely: duzzadó rétegek százalékos aránya a bázisreflexió alapján

Fentebb leírtak természetesen a bázisreflexió változásának pontos nyomon követését tételezik fel, ami diffraktométeres vizsgálatoknál egyszerűbb, kamrás felvételeknél nehezebb feladat. Kamrás felvételek esetében célszerű a talajszuszpenziót vékony celluloid lapra ülepíteni, majd kis oszlopot kivágva a mintát forgatni.

Tiszta agyagásványok esetében NÁRAY – SZABÓ és munkatársai [19] elsősorban szilikátipari alapanyagokra kidolgozták a mennyiségi meghatározás módszerét, igen nagy pontossággal. A módszer lényege, hogy valamely nem orientált mintánál a reflexiók integrált intenzitása arányos a reflexiót létrehozó ásvány mennyiségével. Így valamely „i” ásvány mennyisége:

$$x_i = \frac{k_i I_i}{\sum k_n I_n}$$

a „k” az ásványra jellemző állandó, amely hazánkban is már többek által meghatározott, de adott körülmények között bárki által is meghatározható kettős keverékekből. „I” az adott reflexió integrált inten-

zítását jelenti. A mennyiségi meghatározásnál feltétlen nem orientált mintából kell kiindulni, hiszen az orientáció az intenzitásviszonyok alakulását erősen befolyásolja.

### Összefoglalás

A talajok agyagásványainak meghatározása csak alapos, mindig azonos előkészítés után történhet meg. Ezzel érhetjük el, hogy a különböző vizsgálatok eredményei egymással összehasonlíthatók legyenek. A minőségi és mennyiségi ásványtani meghatározás csak az összes többi vizsgálati adat együttes értelmezése alapján végezhető el.

### Irodalom

- [1] BABKO, A. K. & PILIPENKO, A. T.: Kolorimetriás analízis. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1953.
- [2] BARSHAD, E. A.: The effect of the interlayer cations. Amer. Mineralogist. 35. 225—238.
- [3] BOGOMKA, A. N.: Zaviszimoszt' optimalnüh szvojsztv glinisztüh mineralov ot szosztava obmennüh kationov. Mat. szovesc iszled. iszpol'z. glin. Izd. Lvovszkovo univ. Lvov. 1958.
- [4] CAILLÈRE, S., HENIN, S. & ESQUEVIN, J.: Essai de cinétique chimique des formations des minéraux argileux. VIe Congr. intern. sci. sol, Paris. Rapp. B. 159—163. 1956.
- [5] CJURUPA, I. G.: Vlijanie sztepeni okrisztalizovanosztí szoedinenij zseleza na ih rasztvorimoszt'. Tr. Pocsv, In-ta im. Dokucsaeva 53. 128—135. 1958.
- [6] EDWARDS, A. P. & BREMNER, J. M.: Dispersion of soil particles by sonic vibration J. Soil Sci. 18. 47—63. 1967.
- [7] DI GLÈRIA, J., KLIMES SZMIK, A. & DVORACEK, M.: Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1957.
- [8] GORBUNOV, N. I.: Metodika razdelenija pocsv i glin na frakcii dlja rentgenograficeszkovo i termograficeszkovo izucsenija. Pocsvovedenie (7). 431—435. 1950.
- [9] GORBUNOV, N. I.: Vüszokodiszpersznüe mineralü i metodü ih izucsenija. Izd. AN SSSR. Moszkva. 1963.
- [10] GORBUNOV, N. I. & CJURUPA, I. G.: Optimalnüe dlja rentgenograficeszkovo izucsenija razmerü csasztic, vüdelennüh iz pocsv i glin. DAN. 77. (4). 717—720. 1951.
- [11] GORBUNOV, N. I., CJURUPA, I. G. & SURIGINA, E. A.: Rentgenogrammü termogrammü i krivüe obezvozsivanija mineralov, vsztrecsajusciszsija v pocsvah i glinah. Izd. AN SSSR. Moszkva. 1952.
- [12] GORBUNOV, N. I., DZJADEVIC, G. SZ. & TUNIK, B. M.: Metodü opredelenija neszilikatnüh amornüh i krisztallicseszküh polutornüh okiszlov v pocsvah glinah. Pocsvovedenie (11). 103—111. 1961.
- [13] GRABAROV, P. G.: Szravnitelnoe izucsenie metodov himiceszköj podgotovki pocsvk mechaniceszkomu analizu metodom pipetki. Pocsvovedenie (9). 110—114. 1959.
- [14] GRADUSZOV, B. P.: Rentgen-diffraktometricszkij metod v mineralogiceszküh iszledovanijah pocsv. Pocsvovedenie (10). 127—137. 1967.
- [15] JACKSON, M. L.: Soil chemical analysis. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. 1958.
- [16] MACLEWAN, D. M.: Fourier Transformation Methods for Studying Scattering from Lamellar System Koll. Z. 149. 96—108. 1956.

- [17] MACKENZIE, R. C.: The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineral Soc. (Clay Minerals Group) London. 1957.
- [18] NAGY, M. K.: O metodah peptizacii kolloidov pocsvü. Pocsvovedenie. (9). 20—27. 1957.
- [19] NÁRAY-SZABÓ, I., GROFCSEK, J. & PÉTER, É.: Kerámiái nyersanyagok és égetett tárgyak fázisösszetételének kvantitatív vizsgálata. Építőanyag. 11. 405—413. 1966.
- [20] NEMESNÉ, SZÉKELY, Á.: Sósavval kezelt agyagásványok szerkezetállandóságának vizsgálata. Földtani Közl. 92. 65—71. 1962.
- [21] OBR, F.: Pricučka k cvíceniam z lesnickej pedologie. Vysoka škola lesnicka. Bratislava. 1964.
- [22] PÉTER, É. & KALMAN, A.: Quantitative X-ray analysis of crystalline multicomponent system. Acta Chim. Hung. 41. 413—18. 1964.
- [23] PRITCHARD, D. T.: Spectrophotometric Determination of Al in Soil Extracts with Xylenol Orange. Analyst. 92. 103—106. 1967.
- [24] SHALY, R.: Ispol'zovanie ultrazvuka pri diszpergírovanni pocsvennüh obrazcov. Pocsvovedenie (11). 129—138. 1967.
- [25] Soil Clay Mineralogy. Ed. Rich, C. J. & Kunze, C. W.: Univ. North Carolina Press. Chapel Hill. 1964.
- [26] SURIGINA, E. A.: Termiceszkoje isszedovanie adszorbirovannoj vodü v gliniszti mineralah. Mat. szovescs. issled. ispol'z. glin. Izd. Lvovszkovo univ. Lvov. 1958.
- [27] TAMM, O.: Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse. Medd. Skogförs. Inst. Stockholm. 27. 1934.
- [28] VOLOBUEV, V. R.: Opüt rascseta energii krisztalliceszkoj resetki pocsvennüh mineralov. Pocsvovedenie. (4). 89—95. 1968.
- [29] WEAVER, C. E.: Some generalities concerning intern. of X-ray power different patterns of shales. Amer. Ass. Petrol. Geol. 42. 254—271. 1958.

REMÉNYI MIKLÓSNÉ

Érkezett: 1969. május 10.